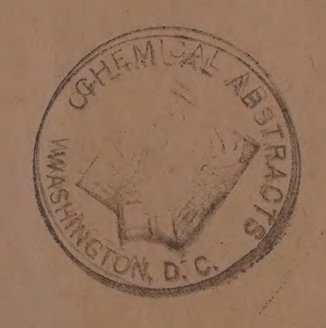
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 6

НОЯБРЬ–ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1954

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

В. Р. КЛОКМАН, А. А. МЕЛЬНИКОВА, Н. И. УРЮПИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАДИЯ В СЛУЧАЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЕГО МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И КРИСТАЛЛАМИ ХЛОРИСТОГО БАРИЯ И ХЛОРИСТОГО СВИНЦА

В предыдущих работах [1], выполненных одним из нас совместно с Хлопиным, по изучению распределения радия между расплавом и кристаллами изоморфных солей было установлено, что при выделении твердой фазы из расплава распределение микрокомпонента между жидкой и твердой фазами, так же как и в случае растворов, происходит по закону Хлопина. На примерах распределения радия между расплавом и кристаллами нитратов кальция, стронция, бария и свинца, а также на примере распределения радия между расплавом и кристаллами сульфата свинца было показано, что коэффициент кристаллизации D, который показывает, во сколько раз выделившиеся кристаллы богаче или беднее микрокомпонентом, чем соль, оставшаяся в растворе, остается величиной постоянной независимо от количества выделенной твердой фазы.

Значения коэффициентов кристаллизации радия для случая распределения между расплавом и кристаллами нитратов двувалентных металлов и сульфата свинца приведены в табл. 1.

Таблица 1

Система	D
$Ca(NO_3)_2 - Ra(NO_3)_2 - NaNO_3$	1,00
$Sr(NO_3)_2 - Ra(NO_3)_2 - KNO_3$	0,43
$Ba(NO_3)_2 - Ra(NO_3)_2 - NaNO_3$	0,45
$Pb(NO_3)_2 - Ra(NO_3)_2 - NaNO_3$	1,00
$PbSO_4 - RaSO_4 - Li_2SO_4$	1,08

Из данных табл. 1 видно, что во всех изученных до сих пор системах коэффициент кристаллизации D был либо меньше единицы, либо равен 1. Это свидетельствует о том, что обогащение радием происходило либо в жидкой фазе, либо радий равномерно распределялся между обеими фазами. В случае же кристаллизации твердой фазы из раствора для большинства солей наблюдалась обратная картина, т. е. происходило обогащение микрокомпонентом кристаллов даже при температуре порядка 100° [2].

Интересно было посмотреть, является ли такое поведение микрокомпонента при выделении твердой фазы из расплава закономерным или характерным только для этих солей. Поэтому мы решили продолжить наши исследования в этом направлении и определить коэффициенты кристаллизации радия в случае распределения его между расплавом и кристаллами хлористого бария и хлористого свинца.

Хлористый барий был выбран нами в качестве макрокомпонента потому, что при кристаллизации его из раствора даже при температуре ~100° выделившиеся кристаллы оказываются примерно в два раза богаче радием, чем соль, оставшаяся в растворе ($D = 2{,}11$ при температуре 104,1°). Кроме того, для хлористого бария легко можно подобрать соответствующую двойную систему, компоненты которой не образуют между собой ни химических соединений, ни твердых растворов и эвтектика

которой находится при относительно невысокой температуре. Что же касается хлористого свинца, то известно, что радиоактивные изотопы свинца (ThB и RaD) соосаждаются с кристаллами хлористого бария и хлористого радия при выделении последних из раствора [3], так как эти соли изодиморфны.

Соосаждения же радия с хлористым свинцом при кристаллизации его из раствора не наблюдалось. Однако при высоких температурах хлористый барий и хлористый свинец образуют, как известно, непрерывный ряд смешанных кристаллов [4]. Поэтому интересно было проследить за поведением радия при кристаллизации хлористого свинца из расплава, так как по аналогии с барием можно было ожидать, что в этих условиях радий также будет соосаждаться с хлористым свинцом, если химические свойства радия и бария остаются столь же близкими и при высоких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении опытов по определению коэффициентов кристаллизации радия мы пользовались методикой, которая была нами ранее подробно описана [1].

I. Определение коэффициента кристаллизации радия для случая распределения его между расплавом и кристаллами хлористого бария в системе $BaCl_2$ — LiCl

Распределение радия между расплавом и кристаллами хлористого бария изучалось нами в двойной системе $BaCl_2$ — LiCl, которая имеет эвтектику с относительно невысокой температурой плавления (510° по данным Сандонини), и вдоль кривых диаграммы плавкости этой системы происходит кристаллизация чистых компонентов.

Применявшиеся нами для проведения опытов соли подвергались предварительной очистке и обезвоживанию. Хлористый барий перекристаллизовывался, а затем производилось обезвоживание соли высушиванием ее до постоянного веса при температуре 120—125°. Хлористый литий содержал небольшое количество примеси железа, поэтому сперва производилась очистка соли путем осаждения аммиаком гидрата окиси железа. Обезвоживание хлористого лития нельзя производить путем простого высушивания его, так как при этом происходит гидролитическое расщепление соли.

Безводный хлористый литий можно получить, как это указывается в литературе [5], либо выпариванием досуха раствора хлористого лития в струе хлористого водорода, либо добавлением к выпариваемому раствору соли хлористого аммония, который при последующем прокаливании сухого остатка разлагается на аммиак и хлористый водород. Мы пользовались вторым методом. К отфильтрованному от гидрата окиси железа раствору хлористого лития добавлялось эквивалентное количество хлористого аммония и раствор выпаривался досуха на воздушной бане. После этого для удаления хлористого аммония производилось прокаливание остатка в неплотно закрытой платиновой чашке. Нагревание велось сперва осторожно для удаления остатка воды, а затем более энергично. Разложение хлористого аммония на аммиак и хлористый водород происходит при температуре 335°. После удаления хлористого аммония соль представляла собой рыхлую белую массу, легко отстающую от стенок чашки.

Для проверки чистоты полученного хлористого лития определялась его температура плавления, которая оказалась равной 608°. По литературным данным, температура плавления хлористого лития, определенная различными авторами, лежит в интервале температур 602—614° [6]. Безводная соль хранилась в эксикаторе в тщательно закупоренной банке.

Все операции с хлористым литием производились по возможности быстро, а навески брались по разности весов.

Плавление смесей хлористого бария и хлористого лития для снятия кривой плавкости системы и проведения опытов по распределению производилось в фарфоровом тигле в электрической тигельной печи. Температура расплава определялась при помощи платино-платинородиевой термопары, которая градуировалась без чехла по температурам затвердевания солей.

Температура плавления эвтектики двойной системы $BaCl_2$ — LiCl на снятой нами диаграмме плавкости равнялась 510°, а состав эвтектики равнялся 37,5 мол.% $BaCl_2$ и 62,5 мол.% LiCl. Наши данные хорошо совпадают с данными Сандонини [7], который для этой системы дает температуру плавления эвтектики, равную 510°, а состав, равный 35 мол% $BaCl_2$ и 65 мол.% LiCl. Определение содержания радия в пробах расплава, взятых до и после выделения твердой фазы, производилось по эманационному методу.

Таблица 2

Распределение радия между расплавом и кристаллами $BaCl_2$ в двойной системе $BaCl_2$ — LiCl

№ опыта	Количество $BaCl_2$, выделенного в твердую фазу в %	Количество Ra, выделенного в твердую фазу в %	D
1	7,7	7,9	1,03
2	18,6	18,6	1,02
3	24,8	25,6	1,04
4	31,6	29,6	0,91
5	36,7	39,8	1,14
6	37,7	35,5	0,91
7	39,6	41,4	1,08
8	45,4	44,4	1,06
9	56,8	58,0	1,05

Среднее 1,03 ± 0,05

Для определения коэффициента кристаллизации радия при распределении его между расплавом и кристаллами хлористого бария было сделано девять опытов. Опыты проводились по способу выделения твердой фазы из насыщенного расплава в интервале температур 710—522°. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что при изменении количества выделенной твердой фазы в 7 раз коэффициент кристаллизации D остается величиной постоянной, численно равной 1,03. Полученный нами результат свидетельствует о том, что в этой системе, так же как и во всех ранее изученных системах, при распределении радия между расплавом и кристаллами изоморфных солей не наблюдается обогащения радием твердой фазы.

II. Определение коэффициента кристаллизации радия для случая распределения его между расплавом и кристаллами хлористого свинца в системе $PbCl_2$ — NaCl

Определение коэффициента распределения радия между расплавом и кристаллами хлористого свинца проводилось нами в двойной системе $PbCl_2$ — NaCl, имеющей, согласно литературным данным [8], простую эвтектику, температура плавления которой равняется 411°, а состав отвечает 27 мол.% NaCl и 73 мол.% $PbCl_2$.

Хлористый свинец под действием света и при нагревании на воздухе разлагается с образованием оксихлорида. Хорошо же высушенная соль в атмосфере инертного газа может быть даже возогнана без разложения. Поэтому перекристаллизованный хлористый свинец сперва сушился в темноте на воздухе, а затем так же в темноте над пятиокисью фосфора в вакуумэксикаторе. Кроме того, перед самым опытом $PbCl_2$ и NaCl подсушивались еще в течение некоторого времени в тигельной печи при температуре ∼300°, причем хлористый свинец сушился в атмосфере углекислого газа.

Опыты по снятию диаграммы плавкости этой системы и определению коэффициента кристаллизации радия также проводились в атмосфере

инертного газа. В этих условиях расплав был прозрачный, светложелтого цвета, что указывало на отсутствие разложения.

В этой работе мы также пользовались фарфоровыми тиглями, так как расплавленный хлористый свинец не рекомендуется держать долгое время в соприкосновении с платиной. При нагревании хлористый свинец возгоняется, но, как было установлено специальной проверкой, потери хлористого свинца за счет сублимации во время проведения опыта составляют незначительную часть от взятой навески хлористого свинца.

Снятая нами кривая плавкости системы $PbCl_2$ — $NaCl$ имела эвтектику, лежащую при температуре 409° и 70,7 мол.% $PbCl_2$ и 29,3 мол.% $NaCl$. Результаты опытов по определению коэффициента кристаллизации радия при распределении его между расплавом и кристаллами хлористого свинца приведены в табл. 3.

Таблица 3

Распределение радия между расплавом и кристаллами $PbCl_2$ в двойной системе $PbCl_2$ — $NaCl$

№ опыта	Количество $PbCl_2$, выделенного в твердую фазу в %	Количество Ra, выделенного в твердую фазу в %	D
1	30,0	26,2	0,83
2	42,5	40,4	0,91
3	44,6	43,3	0,95
4	51,5	48,4	0,88
5	52,3	50,3	0,92
6	61,7	59,4	0,90
7	62,4	57,7	0,82
8	63,0	59,5	0,86
9	65,7	61,3	0,82
10	69,0	65,8	0,87
11	78,2	74,0	0,79

Среднее 0,85 ± 0,04

Таблица 4

Значение коэффициента кристаллизации радия при различной концентрации его в исходном расплаве

№ опыта	Концентрация Ra в исходном расплаве в г Ra на 1 г расплава	D
1	$2{,}0\cdot10^{-9}$	0,81
2	$8{,}3\cdot10^{-8}$	0,91
3	$1{,}1\cdot10^{-7}$	0,85
4	$2{,}1\cdot10^{-5}$*	0,91
5	$1{,}9\cdot10^{-2}$	0,93

Среднее 0,88 ± 0,04

* Увеличение концентрации микрокомпонента производилось за счет добавки соответствующего количества бария.

В этой серии опытов выделение твердой фазы производилось из насыщенного расплава в интервале температур 490—440°. Всего было сделано одиннадцать определений коэффициента кристаллизации радия для случая распределения его между расплавом и кристаллами $PbCl_2$. Коэффициент кристаллизации D оставался величиной постоянной при изменении количества выделенной твердой фазы в 2,5 раза и численно равнялся 0,85.

В отличие от коэффициентов кристаллизации радия при распределении его между расплавом и кристаллами нитрата и сульфата свинца, для которых D в обоих случаях оказался равным единице, здесь мы имеем коэффициент кристаллизации, меньший единицы, что указывает на отсутствие обогащения радием твердой фазы и в этом случае.

Для этой системы нами была сделана еще вторая серия опытов, в которой мы определяли коэффициент кристаллизации радия при различной концентрации его в исходном расплаве. Как видно из табл. 4, изменение концентрации радия в исходном расплаве на несколько порядков не отразилось на значении коэффициента кристаллизации D.

В 1950 г. Хлопиным было сформулировано следующее правило [9]: «Если распределение микрокомпонента (радиоэлемента) между твердой кристаллической фазой и раствором происходит строго по закону распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями и

коэффициент кристаллизации D остается величиной постоянной при изменении в широких пределах (несколько порядков) концентрации распределяющегося вещества, то это может служить доказательством, что на данную пару веществ (солей) можно распространять закон Митчерлиха, т. е. делать заключение о сходстве химического состава и молекулярной структуры макро- и микрокомпонента».

Полученные нами постоянные значения коэффициента кристаллизации радия при различной концентрации его в исходном растворе в случае распределения радия между расплавом и кристаллами $PbCl_2$, согласно правилу Хлопина, указывают на то, что хлористый радий кристаллизуется из расплава в виде безводного хлорида, изоморфного хлористому свинцу, т. е. ведет себя в этих условиях так же, как и хлористый барий.

ВЫВОДЫ

1. Определены коэффициенты кристаллизации радия при распределении его между расплавом и кристаллами хлористого бария и хлористого свинца.

2. Установлено, что в этих двух системах, так же как и в ранее изученных системах по распределению радия между расплавом и кристаллами изоморфных солей, обогащение радием твердой фазы отсутствует.

3. Показано, что и при высоких температурах сохраняется большая близость химических свойств радия и бария.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
12. II. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 3, 254
В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман, Е. Г. Пекельная, Изв. АН СССР ОХН, 1953, 2, 250.
2. В. Г. Хлопин, Труды ГРИ, т. IV, 1938, стр. 34.
3. А. Е. Полесицкий, Труды ГРИ, т. II, 1933, стр. 73; О. Хан, Прикладная радиохимия, ГХИ, 1947, стр. 107.
4. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технических величин, 6, 1931, стр. 155.
5. S. E. Simon, J. prakt. Chem. 20, 372 (1879); H. Ott, Phys.-Z. 24, 210 (1923); L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, 1, 1925, стр. 309.
6. Gmelins Handbuch des anorganischen Chemie System-Nummer 20, 119 (1937).
7. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, 6, 1931, стр. 172.
8. K. Treis, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilage, B. 37, 766 (1914).
9. В. Г. Хлопин, ДАН 71, № 5, 901 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Л. Я. МАРГОЛИС, Е. П. МАЛЯРОВА и С. З. РОГИНСКИЙ

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПРОСТЕЙШИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ВАНАДИЕВЫХ КОНТАКТАХ

В ранее опубликованных работах [1] применение меченого углерода C^{14} позволило установить основные направления каталитического окисления этилена и пропилена на ванадиевых контактах. Изотопный состав продуктов показал, что часть окиси углерода и углекислого газа образуется из углеводорода независимо от ацетальдегида и окиси этилена, которые не могут быть главными промежуточными продуктами глубокого окисления углеводородов. Сравнительное изучение окисления пропилена и кислородсодержащих продуктов (альдегиды, кислоты) на ванадиевых контактах, проделанное Андриановой и Рогинским [2], показало, что низкие выходы альдегидов можно объяснить их нестойкостью в условиях опыта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика окисления этилена и пропилена в смеси с воздухом изучалась нами в динамических условиях при атмосферном давлении. В работах по глубокому окислению углеводородов [3] были выяснены условия, требующиеся для обеспечения изотермического режима. Для анализа продуктов реакции применялась следующая методика:

а) Органические кислоты определялись титрованием 0,01 N раствором щелочи (KOH) с фенолфталеином.

б) Альдегиды определялись гидроксиламиновым методом. В отдельных пробах дополнительно полярографически устанавливалось соотношение формальдегида и ацетальдегида.

в) Газообразные продукты анализировались в газоанализаторе ВТИ на содержание CO_2, CO, O_2, H_2 и углеводородов.

Кинетика окисления углеводородов и некоторых продуктов реакции (ацетальдегид, окись углерода) изучалась также в статических условиях при давлениях порядка 0,5 мм рт. ст. В этих опытах альдегид выделялся вымораживанием в ловушке, погруженной в криостат с твердым нормальным пропиловым спиртом (—126°), двуокись углерода поглощалась твердой щелочью (KOH), окись углерода смешивалась с кислородом и сжигалась на раскаленной платиновой проволоке, после чего полученная углекислота вымораживалась в ловушке при температуре жидкого азота.

Катализатор

Ванадат аммония из раствора наносился на активный кремнезем (АК) с удельной поверхностью 300 м²/г. Полученный катализатор сушился при 120°, разлагался при 400° с образованием V_2O_5 и восстанавливался в токе углеводорода с азотом. После такой обработки по данным рентгенографического анализа катализатор содержал смесь пятиокиси и четырехокиси ванадия. В опытах, проводившихся в статической установке, отдельно изучалось каталитическое действие чистой пятиокиси ванадия и чистой четырехокиси ванадия без носителя.

В динамической установке в каждом единичном опыте процесс проводился при выбранной температуре 30 мин. и для каждого опыта бралась новая навеска катализатора. Такая методика обеспечивала хорошую воспроизводимость результатов. В статических условиях до проведения окисления катализатор тренировался при 450°, а затем, при этой же температуре и при давлении 2 мм рт. ст., проводилась сорбция кислорода, после чего темперетура снижалась и избыток кислорода откачивался.

Кинетика окисления пропилена на ванадиевых контактах

В продуктах окисления пропилена кислородом и воздухом на ванадиевых контактах содержатся альдегиды, кислоты, окись и двуокись углерода, водород, метан и вода. По данным Тихомировой [4], при окислении этилена содержание окиси углерода в газе в 2 раза превышает содержание углекислого газа. Из альдегидов образуется только формальдегид без примеси ацетальдегида. Пигулевский и Яржемская [5] показали, что при окислении пропилена на 1 л газообразных альдегидов образуется 0,1 л кислот, 1 л углекислого газа и 1,8 л окиси углерода, т. е. отношение CO к CO_2 также близко к двум. В продуктах реакции ацетальдегида больше, чем формальдегида, и не обнаружено окиси пропилена.

Состав продуктов окисления углеводородов сильно зависит от концентрации исходных веществ. По изотопным данным окислительный процесс протекает по нескольким параллельным направлением; для каждого из них превращение складывается из ряда стадий, в которых могут участвовать как обычные устойчивые молекулы, так и лабильные формы — радикалы, атомы и ионы. Ограничивая анализ продуктов устойчивыми молекулами, мы для каждого из направлений различаем первичные и вторичные продукты.

По опытам с молекулами, меченными C^{14}, прослежено:

1. Образование альдегидов с возможностью: а) последующего разложения, сопровождающегося генерацией окиси углерода; б) окисление в углекислый газ; в) окисления до карбоновых кислот (последние, вероятно, образуются, также минуя альдегиды).

2. Окисление до окисей олефинов с последующей изомеризацией последних, их распадом и окислением.

3. Окисление до окиси углерода и углекислого газа, минуя альдегиды и окиси олефинов, вероятно, через соединение перекисного типа. Окисление углеводородов через окиси олефинов изучено хуже из-за большой реакционной способности последних, и мы ограничимся разбором кинетики реакций, характеризующих первое и третье направления.

Для определения порядка и констант скоростей для каждой из частных раекций: а) изменялось содержание пропилена и кислорода в реакционной смеси от 4 до 27% при постоянном отношении их концентраций; б) изменялось содержание кислорода (2—14%) при постоянной концентрации углеводорода (4%).

В табл. 1, 2, 3 и 4 приведены константы скорости реакции образования альдегида, окиси углерода и углекислого газа из пропилена, рассчитанные по нулевому и первому порядкам.

Для этих трех реакций константы скорости, рассчитанные по уравнению нулевого порядка, растут с увеличением концентрации пропилена и кислорода. Следовательно, реакция протекает по более высокому порядку. При изменении концентрации пропилена и кислорода в 6—7 раз константы скорости реакций, рассчитанных по уравнению первого порядка, остаются практически постоянными, что указывает на применимость этого уравнения. Рассчитанные нами данные Бреттона, Чен-ву-вана и Доджа [6] по окислению изобутилена на V_2O_5 согласуются с нашими данными по окислению пропилена.

Таблица 1

Константы скорости окисления пропилена в альдегиды

№ по пор.	Исходная концентрация C_3H_6 c_0	Исходная концентрация кислорода c_0'	Константа нулевого порядка k_0	Константа первого порядка k_1	Примечание
1	2	2,4	0,3	0,070	Опыты по окислению проводились при одновременном изменении концентрации обоих реагирующих веществ и порядке реакции суммарном ($O_2 + C_3H_6$)
2	4	4,0	0,5	0,068	
3	6	6,0	0,8	0,067	
4	8	8,0	1,28	0,065	
5	10	10,0	1,80	0,070	
6	12	12,0	2,2	0,070	
			Среднее	0,068	

Таблица 2

Константы скорости окисления пропилена в CO_2

№ по пор.	Исходная концентрация C_3H_6 c_0	Исходная концентрация кислорода c_0'	Константа нулевого порядка k_0	Константа первого порядка k_1	Примечание
1	2	2,4	0,28	0,040	Порядок реакции суммарный ($C_3H_6+O_2$)
2	4	4,0	0,45	0,054	
3	6	6,0	0,70	0,054	
4	8	8,0	0,90	0,054	
5	10	10,0	1,1	0,054	
6	12	12,0	1,25	0,054	
			Среднее	0,0515	

Таблица 3

Константы скорости окисления пропилена в CO

№ по пор.	Исходная концентрация C_3H_6 c_0	Исходная концентрация кислорода c_0'	Константа нулевого порядка k_0	Константа первого порядка k_1	Примечание
1	2	2,4	0,12	0,036	Порядок реакции суммарный ($C_3H_6+O_2$)
2	4	4,0	0,22	0,036	
3	6	6,0	0,52	0,038	
4	8	8,0	0,76	0,040	
5	10	10,0	0,96	0,040	
6	12	12,0	1,10	0,040	
7	14	14,0	1,20	0,038	
			Среднее	0,038	

Таблица 4

Константы скорости окисления изобутилена в CO и CO_2 при 400° на V_2O_5, рассчитанные по Бреттону, Чен-ву-вану и Доджу

№ по пор.	Исходная концентрация изобутилена c_0	Время контакта в сек.	Константа скорости, образованная CO 1-го порядка	Константа скорости, образованная CO_2 1-го порядка	Примечание
1	0,76	0,1	0,43	0,25	Порядок реакции суммарный ($C_3H_6+O_2$)
2	—	0,2	0,049	0,025	
3	—	0,3	0,049	0,029	
4	—	0,4	0,049	0,028	
5	—	0,5	0,049	0,025	
6	—	0,6	0,048	0,025	
7	—	0,8	0,047	0,023	
8	—	0,9	0,047	0,025	
9	—	1,1	0,048	0,025	
		Среднее	0,048	0,025	

В табл. 5 приведены константы скоростей этих реакций по кислороду.

Таблица 5

Константы скоростей образования альдегида, CO_2 и CO по кислороду

№ по пор.	Исходная концентрация пропилена c_0	Исходная концентрация кислорода c_0'	Константы скоростей первого порядка		
			образования * альдегидов	образования CO_2	образования CO
1	4,0	2	0,070	0,098	0,036
2	—	4	0,068	0,10	0,036
3	—	6	0,069	0,11	0,038
4	—	8	—	0,11	0,040
5	—	10	—	0,12	0,040
6	—	12	—	0,12	0,040
7	—	14	—	0,12	0,038
		Среднее	0,069	0,11	0,038

* Константы скорости образования альдегидов рассчитаны только до достижения максимума на кривой выхода альдегидов от концентрации кислорода.

Увеличение концентрации кислорода в реакционной смеси в 7 раз при постоянной концентрации пропилена не изменяет констант скорости реакции, рассчитанных по уравнению первого порядка.

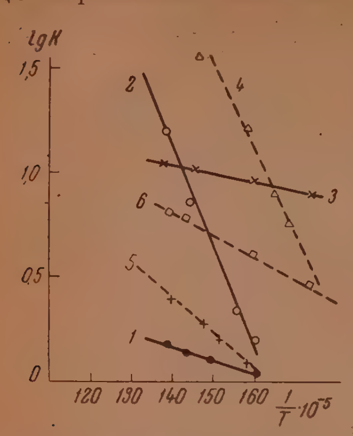
Сопоставление табл. 1—5 показывает, что первый порядок реакций определяется кислородом и зависимость от концентрации углеводорода близка к нулю, поэтому кинетические уравнения реакции образования альдегидов, окиси углерода и углекислого газа из пропилена можно записать следующим образом:

$$1.\quad \frac{d\,[\text{альд.}]}{dt} = k_1\,[C_3H_6]^{-0}[O_2]^1.$$

$$2.\quad \frac{d\,[CO_2]}{dt} = k_1'\,[C_3H_6]^{-0}\,[O_2]^1.$$

$$3.\quad \frac{d[CO]}{dt} = k_1''\,[C_3H_6]^{-0}\,[O_2]^1.$$

На фиг. 1 приведены зависимости логарифмов констант скоростей реакций образования альдегидов CO_2 и СО из пропилена от $1/T$. Как видно из графика, константы скоростей реакций зависят от температуры по закону Аррениуса. Значения энергий активации E приведены в табл. 6. Кроме наших данных, в табл. 6 и на фиг. 1 использованы обработанные нами данные Тихомировой по окислению этилена, данные Бреттона, Чен-ву-вана и Доджа по окислению изобутилена. В табл. 6 обращает на себя внимание высокое значение энергий активации образования углекислого газа и совпадение ее величины для этилена и пропилена. Напротив, очень малы и близки друг к другу энергии активации образования альдегидов из пропилена и изобутилена.



Фиг. 1. Зависимость логарифмов констант скоростей образования альдегидов, СО и CO_2 от $1/T$ из различных непредельных углеводородов: *1* — альдегид; *2* — CO_2; *3* — СО; *4* — CO_2 по данным Тихомировой; *5* — СО по данным Бретона, Чен-ву-вана и Доджа, *6* — СО по данным Тихомировой

Низкие энергии активации реакции образования альдегидов и окиси углерода, повидимому, не могут быть объяснены предположением о протекании их в диффузионной или промежуточной области, так как абсолютные величины скоростей этих реакций меньше скорости образования углекислого газа.

Главными вторичными реакциями при окислении углеводородов на ванадиевых контактах являются распад и окисление альдегидов:

а) $RCHO \rightarrow CO + RH$;

б) $RCHO \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O$;

в) $2CO_2 + O_2 \rightarrow 2CO_2$

Таблица 6

Значение энергии активаций E, реакций образования альдегидов, окиси углерода и углекислого газа из различных углеводородов

Наименование реакции	Углеводород	Энергия активации в ккал/моль	Автор
Образование альдегидов	Пропилен	4	Авторы этой работы
Образование CO_2	»	22	
Образование СО	»	2	
Образование CO_2	Этилен	21	Тихомирова [2]
Образование СО	»	5	
Образование СО	Изобутилен	7	Бреттон, Чен-ву-ван и Додж [6]
Образование формальдегида	»	5	

На V_2O_5 при температурах 300—400° окись углерода окисляется сравнительно слабо, на 10—15%. На V_2O_4 глубина превращения в CO_2 значительно больше, около 50—60%. Эти реакции изучались в статических условиях на чистых окислах ванадия V_2O_5 и V_2O_4.

В табл. 7 и 8 приведены значения константы скоростей распада и окисления ацетальдегида на V_2O_5 и V_2O_4.

Таблица 7

Константы скорости распада ацетальдегида на V_2O_5 и V_2O_4 при 350°

Катализатор	Время реакции в мин.	Исходная концентрация CH_3CHO c_0	Исходная концентрация кислорода c_0'	Константа скорости нулевого порядка k_0	Константа скорости первого порядка k_1	Примечание
V_2O_5	10	0,65	0,35	0,39	0,057	Выпадает значение k_1 для первой точки в константе скорости
	15			0,45	0,036	
	20			—	0,033	
	25			0,48	0,032	
	30			0,51	0,033	
	35			0,54	0,033	
	40			0,57	0,035	
				Среднее без первой точки	0,034	
V_2O_4	10	0,64	0,34	—	0,041	Выпадает значение k_1 для первой точки в константе скорости
	15			—	0,030	
	20			—	0,025	
	25			—	0,024	
	30			—	0,025	
	35			—	0,024	
	40			—	0,025	
				Среднее без первой точки	0,025	

Таблица 8

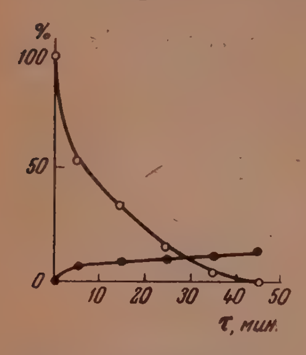
Константы скорости окисления ацетальдегида на V_2O_5

Время реакции в мин.	Исходная концентрация CH_3CHO c_0	Исходная концентрация кислорода c_0'	Константа скорости нулевого порядка k_0	Константа скорости первого порядка k_1	Константа скорости дробного порядка k_0
10	0,65	0,35	0,14	0,069	0,060
15			0,17	0,054	0,055
20			0,19	0,047	0,050
25			0,22	0,043	0,048
30			0,24	0,040	0,046
35			0,26	0,037	0,046
40			0,28	0,035	0,046
			Среднее без первой и второй точек		0,048

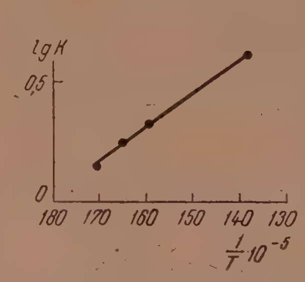
Постоянство значений констант скоростей для распада альдегидов указывает на применимость уравнения первого порядка, кроме самого начала реакции. Реакция окисления ацетальдегида в CO_2 протекает по дробному порядку (0,2), исключая начальные моменты.

На фиг. 2 приведены характерные кривые расхода ацетальдегида и образования CO_2 на V_2O_5. Резкое уменьшение концентрации ацетальдегида в начальные мементы реакций, вероятно, является следствием быстрой сорбции его на поверхности контакта и объясняет аномалии в значениях

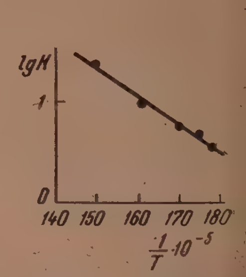
констант скоростей распада и окисления ацетальдегида. Изучение окисления ацетальдегида, меченного радиоуглеродом на V_2O_5, показало, что альдегид быстро и прочно захватывается поверхностью контакта [1]. Несоответствие скоростей образования CO_2 и расходования ацетальдегида может быть следствием медленного окисления альдегида, адсорбированного на поверхности контакта, в CO_2.



Фиг. 2. Кинетические кривые окисления ацетальдегида на V_2O_5 при 350°: *1* — расход CH_3CHO; *2* — образование CO_2



Фиг. 3. Зависимость логарифма константы скорости распада ацетальдегида на V_2O_4 от $1/T$



Фиг. 4. Зависимость логарифма константы скорости окисления CO и CO_2 на V_2O_4 от $1/T$

На фиг. 3 показана зависимость $\lg k$ от $1/T$ для распада ацетальдегида на V_2O_4. Энергия активации оказывается равной 7 ккал/моль. Окись углерода почти не окисляется на V_2O_5. Окисление CO на V_2O_4 следует уравнению первого порядка.

На фиг. 4 показана зависимость $\lg k$ от $1/T$ для окисления CO в CO_2 на V_2O_4. Энергия активации этой реакции составляет 13 ккал/моль.

Таким образом установлены кинетические порядки и энергии активации для первичных и вторичных реакций (табл. 9) окисления пропилена на ванадиевых катализаторах.

Таблица 9

Энергия активации первичных и вторичных реакций окисления простейших непредельных углеводородов

№ по пор-	Наименование реакции	Порядок реакции	Энергия активации в ккал	Примечание
1	Образование альдегидов	Первый	4—5	Данные по окислению CO относятся к V_2O_4
2	Образование углекислого газа	«	21—22	
3	Образование окиси углерода	«	2—7	
4	Распад альдегидов	«	7	
5	Окисление альдегидов	Дробный (0,2)	5—6	
6	Окисление окиси углерода	Первый	13	

Близкие значения энергий активации реакций образования и распада альдегидов делают невозможным регулирование их накопления в продуктах реакции изменением температуры. Небольшое различие в величинах энергий активации реакции образования альдегидов, окиси углерода и двуокиси углерода на различных непредельных углеводородах (этилен, пропилен, изобутилен) делает вероятным предположение об однотипном первичном акте окислительного процесса, приводящем в конечном итоге к разрыву молекул непредельных углеводородов по двойной

связи. Отличие энергии активации образования окиси углерода и углекислого газа указывает на независимость этих двух процессов. При столь различных значениях энергий активации наблюдаются соизмеримые величины скоростей этих реакций. Это делает вероятным наличие таких резких качественных различий в характере процесса, например гетерогенно-гомогенный характер реакции генерации CO_2 при чисто гетерогенном процессе образования CO. Опыты по окислению пропилена тяжелым кислородом [7] подтверждают такое предположение. Основное участие в реакции образования окиси углерода принимает кислород контакта и в меньшей степени — в образовании углекислого газа. С другой стороны, в этих двух независимых реакциях могут участвовать и разные участки активной поверхности. Например, окись углерода может генерироваться почти на всех участках поверхности контакта, тогда как реакция образования CO_2—только на небольшой доле ее.

Установленные в этой работе простота кинетики частных реакций и сходство с кинетикой окисления этилена в окись этилена на серебре делают необходимым критический просмотр существующих схем каталитического процесса и уточнение механизма окисления простейших непредельных углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что образование альдегидов, окиси углерода и углекислого газа при окислении пропилена на ванадиевых контактах следует первому порядку.

2. Первый порядок при этих реакциях определяется кислородом. Скорость их, в изученных нами условиях, почти не зависит от концентрации углеводородов.

3. Определены энергии активации реакций образования альдегидов, окиси углерода и углекислого газа из простейших непредельных углеводородов и показано, что энергия активации образования углекислого газа значительно выше близких друг к другу энергий активации образования окиси углерода и альдегидов.

4. Изучена кинетика распада и окисления ацетальдегида на ванадиевых контактах и определены энергии активации этих реакций.

5. Соотношение энергий активаций первичных и вторичных реакций окисления изученных нами непредельных углеводородов на ванадиевых контактах делает невозможным существенное повышение содержания альдегида в продуктах реакции изменением температуры процесса и концентараций реагирующих веществ.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

Л. Я. Марголис и С. З. Рогинский, ДАН 96, 311 (1954); ДАН 96, 549 (1954).
Т. И. Андрианова и С. З. Рогинский, ЖОХ 24, 605 (1954).
Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, Известия АН СССР, ОХН, 1948, 2, 174.
М. М. Тихомирова, Азерб. нефт. хоз. 14, 82 (1934).
В. В. Пигулевский и Е. Я. Яржемская, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, ОНТИ, 1936, стр. 178.
B. H. Bretton, Shen-Wu-Wan и B. F. Dodge, Ind. Eng. Chem. 44, 598 (1952).
Л. Я. Марголис и Е. Г. Плышевская, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 3, 697.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

А. П. ПОПКОВ, А. Т. ВАГРАМЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ И РАСТВОРЕНИИ СЕРЕБРА В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

В электрохимической литературе имеется много работ, посвященных исследованиям электродных процессов при осаждении металлов в цианистых растворах [1]. Недостатком этих работ является то, что механизм электродных процессов и характер поляризации объясняются только на основании формы и наклона кривых зависимости поляризации от плотности тока. Однако подобная зависимость в ряде случаев не дает полного представления о процессах, происходящих на исследуемом электроде, так как совершенно не отражает изменений поляризации во времени. Известно, что при осаждении и растворении металлов поляризация не бывает стабильной и меняется во времени [2], следовательно, форма и наклон поляризационных кривых зависят не только от плотности тока при прочих равных условиях, но и от скорости их снятия [3]. Поэтому для более детального исследования электродных процессов необходимо изучать не только зависимость поляризации от плотности тока, но и ее изменения во времени *. В предлагаемой работе исследуются некоторые процессы, протекающие на серебряном электроде при поляризации переменными и импульсными токами.

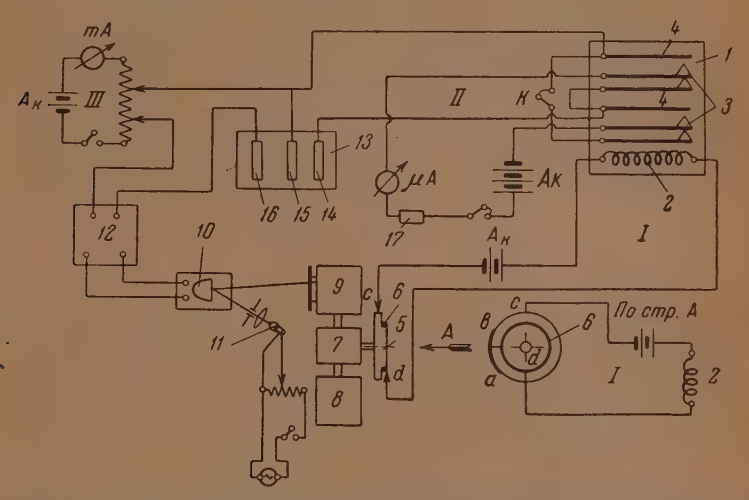
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследований

Осаждение и растворение серебра проводилось переменными и импульсными токами полученными при помощи специального переключателя. Общая схема переключателя и записи поляризации во времени представлена на фиг. 1. Переключатель состоит в основном из электромагнитного реле *1* и сменного диска *5*. Электромагнитное реле производит переключение поляризующего тока в цепи *II*, а при помощи диска *5* регулируется частота перемен направления тока и продолжительность его прохождения в прямом или обратном направлении. Диск сделан из изоляционного материала и имеет на торцевой части ряд металлических контактов, которые могут соединяться с металлическим кольцом *6*. При вращении диска с определенной заданной скоростью один из контактов (например *ab*), проходя под щеткой *C*, периодически замыкает и размыкает электрическую цепь, питающую электромагнитную катушку реле *2*, на время, пропорциональное длине замыкающего контакта. Когда цепь *I* разомкнута, подвижные контакты *3* электромагнитного реле прижаты к нижним пластинам, что соответствует положению, приведенному на фиг. 1, и ток течет в одном направлении. Когда контакт *ab* проходит под щеткой *C*, цепь *I* замыкается и ток, проходя через катушку реле, переключает подвижные контакты *3* на верхние пластины *4*, меняя тем самым направление тока

* Особенно необходимы такого рода исследования для разнообразных случаев нестационарного электролиза, например, при поляризации электродов током переменного направления [4], при наложении переменного тока на постоянный и др

в электролитической ячейке *13* на обратное. Продолжительность положительных и отрицательных импульсов может меняться в широких интервалах увеличением или уменьшением длины контакта *ab* и изменением скорости вращения диска *5* при помощи коробки скоростей *7*, соединенной с электромотором *8*. Для получения импульсного, т. е. периодически прерываемого тока, необходимо разомкнуть ключ *К*, при этом время прохождения тока в одном направлении будет пропорционально длине замыкающего контакта *ab*, а время выдержки без тока — длине изолированного участка *b c a*.



Фиг. 1. Схема измерений поляризации при электролизе переменными и импульсными токами: *1* — электромагнитное реле; *2*—катушка реле; *3*—контакты реле; *4*—верхние плаастины; *5* — плексигласовый диск; *6* — металлическое кольцо: *7*— коробка скоростей; *8*—электромотор; *9*— фотокамера; *10* — зеркальный гальванометр; *12* — катодный вольтметр; *13* — электролитическая ячейка; *15* — исследуемый электрод; *16* — вспомогательный каломельный электрод; *17*—сопротивление

Таким образом, при помощи описанного переключателя можно поляризовать электроды как переменными, так и импульсными токами в больших пределах частот. Поскольку исследовались процессы, протекающие в короткие промежутки времени, была использована автоматическая запись поляризации при помощи катодного вольтметра *12* и короткопериодного (0,01 сек.) зеркального гальванометра *10*. Запись осуществлялась световым лучом *11*, отражаемым зеркальцем гальванометра на высокочувствительную фотопленку, помещенную в камере *9*.

Экспериментальные данные

При помощи описанного метода изучалось изменение поляризации во времени при определенном постоянном значении силы тока*. На фиг. 2 представлены катодные поляризационные кривые, снятые при плотности тока, равной 5 мА/см² в растворе:

$K[Ag(CN)_2]$ — 0,25*N*; KCN — 0,38 *N* при 18—20°.

Как видно из этих кривых, после включения тока катодная поляризация возрастает сравнительно медленно; ее величина через 0,14 сек. равна 76 mV (кривая *3*). При увеличении продолжительности электролиза до

* Постоянство силы поляризующего тока достигалось включением в цепь большого сопротивления *17*, намного превышавшего внутреннее сопротивление электролитической ячейки.

0,84 сек. катодная поляризация достигает 116 mV (кривая *2*) и через 9,15 сек. она возрастает до 164 mV (кривая *1*). Катодная поляризация устанавливается через 2—3 мин. и ее абсолютная величина достигает 300 mV.

На фиг. 3 представлены кривые изменения анодной поляризации во времени, снятые в тех же условиях. При выдержке электрода под током в течение 0,14 сек. анодная поляризация достигает 50 mV (кривая *3*); при увеличении продолжительности электролиза до 0,84 сек. она возрастает до 57 mV (кривая *2*) и при поляризации в течение 9,15 сек. ее величина равна 66 mV (кривая *1*). Анодная поляризаци устанавливается через 2—2,5 мин. и ее величина достигает 85 mV. При сравнении кривых, представленных на фиг. 2 и 3, видно, что абсолютные значения анодной поляризации меньше катодной; это свидетельствует о большем затруднении катодного процесса по сравнению с анодным при одной и той же плотности тока, равной 5 мА/см².

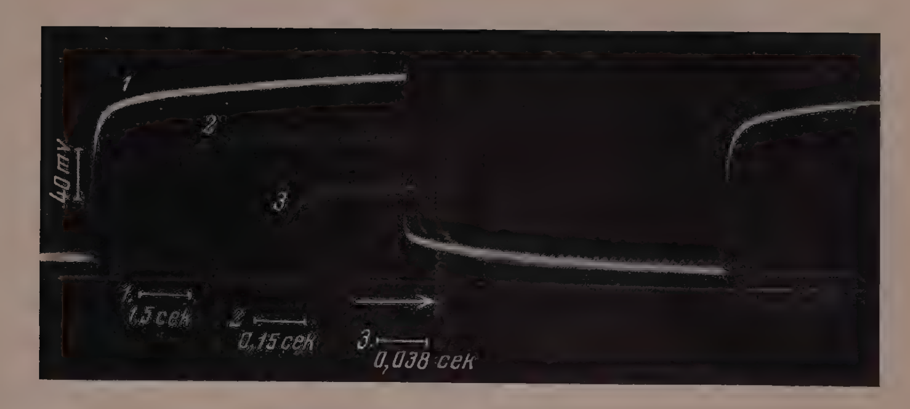
На фиг. 4 представлена кривая изменения катодной и анодной поляризации во времени, снятая в том же растворе при электролизе симметричным током переменного направления. При сравнении кривых *1* на фиг 2 и 3 с кривой на фиг. 4 видно, что абсолютные значения катодной и анодной поляризации заметно уменьшаются при электролизе током переменного направления. Снижение поляризации объясняется тем, что после обеднения приэлектродного слоя при выделении серебра происходит обогащение его за счет растворения. В результате этого наблюдается снижение как катодной, так и анодной поляризации.

На фиг. 5 представлены поляризационные кривые, снятые быстрым методом [5] в том же растворе при максимальной плотности тока, равной 50 мА/см². Кривая *1* снята со скоростью 0,416 см/сек. Один период этой кривой, т. е. суммарное время выдержки электрода в качестве анода и катода, равно 30 сек. Кривая *2* снята со скоростью 4,166 см/сек и время катодной и анодной поляризации соответственно равно 3 сек. Кривая *3* снята со скоростью 12,5 см/сек., и время одного периода составляет 1 сек. Как видно из этих кривых, абсолютная величина и форма как катодной, так и анодной поляризационной кривой резко меняются в зависимости от скорости снятия. Анодная кривая при медленном снятии (0,416 см/сек) имеет совершенно иной вид и отличается от катодной наличием характерных «ступеней», физический смысл которых будет рассмотрен ниже.

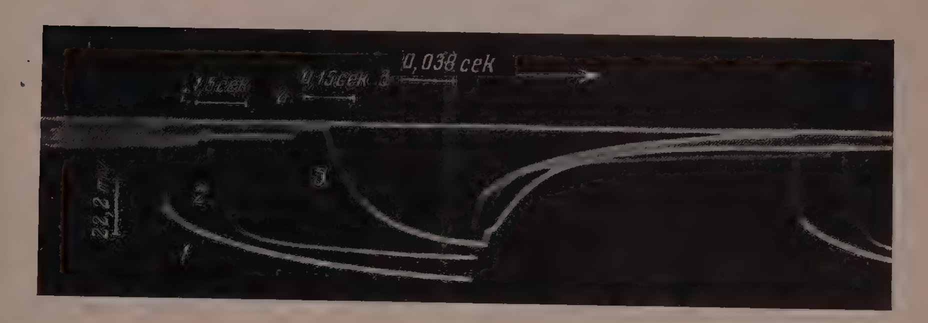
На фиг. 6 показано изменение катодной и анодной поляризации во времени при электролизе током переменного неправления плотностью 50 мА/см². Как видно из кривой, предельное значение катодной поляризации наступает через 3 сек. и составляет 0,75 V; при этом происходит бурное выделение водорода. При перемене направления тока пассивирование электрода наступает через 2,15 сек. Последующая перемена направления тока приводит к устранению анодной пассивности, и снова наблюдается вышеописанный процесс. Уменьшение же продолжительности осаждения и растворения серебра может привести к таким условиям, когда катодная и анодная поляризации не достигают своих предельных значений.

На фиг. 7 представлены анодные поляризационные кривые, снятые с одинаковой скоростью, но при разных плотностях тока. Кривая *1* снята при плотности тока 10 мА/см², кривая *2* — при 20 мА/см² и кривая *3* — при 30 мА/см². На двух кривых также имеются характерные площадки. При анодной поляризации, соответствующей участку *Oa*, ток преимущественно расходуется на растворение серебра с образованием комплексных цианистых ионов. Точка *a* соответствует началу пассивирования анода, т. е. образованию окисной пленки серебра, препятствующей дальнейшему растворению:

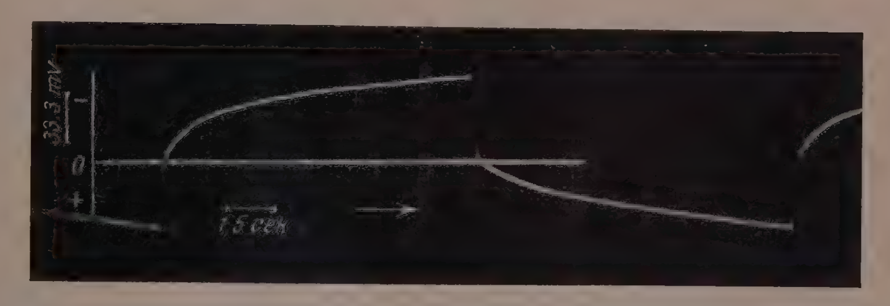
$$2Ag + 2OH^{-}_{-2e} \rightleftarrows Ag_2O + H_2O.$$



Фиг. 2. Изменение катодной поляризации во времени



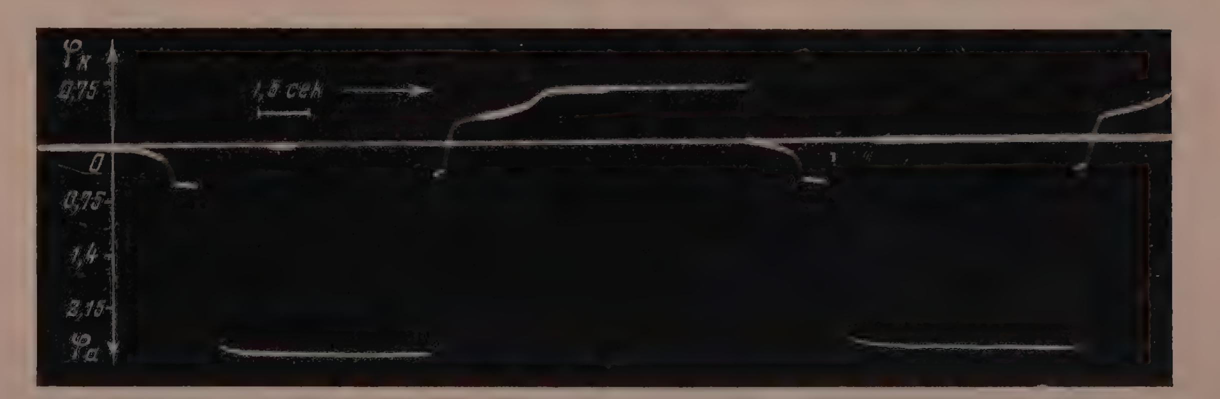
Фиг. 3. Изменение анодной поляризации во времени



Фиг. 4. Изменение поляризации во времени при электролизе током переменного направления

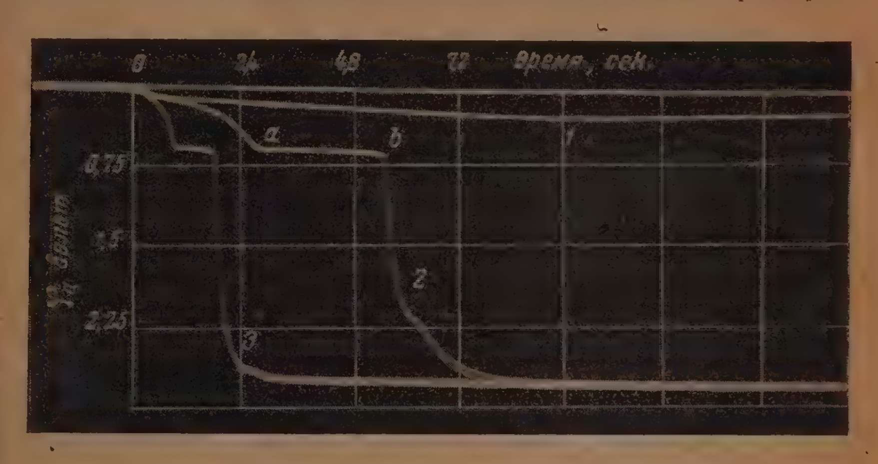


Фиг. 5. Поляризационные кривые, снятые быстрым методом при максимальной плотности тока 50 мА/см²



Фиг. 6. Изменение поляризации во времени при электролизе током переменного направления

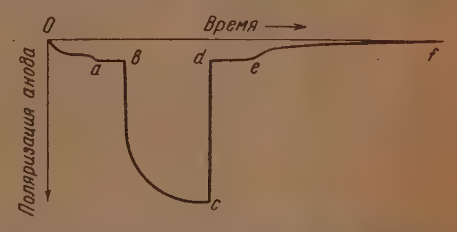
Площадка ab, как правило, возникает при потенциале 0,6 V относительно потенциала серебряного электрода в том же растворе. Длина площадки ab уменьшается при увеличении плотности тока, однако количество электричества, идущее на образование окисной пленки, практически остается постоянным и приблизительно соответствует монослою окиси серебра. Количество тока меняется только в зависимости от рельефа по-



Фиг. 7. Изменение анодной поляризации во времени

верхности анода. В точке b вся поверхность электрода покрывается окисной пленкой, и анодная поляризация резко возрастает, что соответствует дальнейшему утолщению слоя окиси и выделению пузырьков кислорода.

На фиг. 8 представлена кривая изменения анодной поляризации во времени при растворении серебра импульсным (т. е. периодически прерываемым) током. На участке oc электрод поляризуется током высокой плотности, вызывающим пассивирование анода, в точке c ток выключается, и участок df соответствует изменению потенциала электрода без тока. На кривой спада поляризации без тока наблюдается задержка (участок de) при тех же значениях потенциала, при которых образуется окись серебра, что соответствует растворению окисной пленки в цианистом калии с образованием комплексного цианистого серебра



Фиг. 8. Изменение анодной поляризации во времени при электролизе импульсным током

$$Ag_2O + 4KCH + H_2O \rightleftarrows 2KAg(CN)_2 + 2KOH.$$

Дальнейшее медленное падение потенциала на участке ef обусловлено выравниванием концентрации комплексных ионов серебра в приэлектродном слое.

Наблюдения за анодной поверхностью показывают, что при низких плотностях тока серебро растворяется с выявлением структуры. При повышенных плотностях тока, когда наступает пассивирование анода (фиг. 7, кривые *2* и *3*), поверхность серебра покрывается темной окисной пленкой которая на отдельных участках растрескивается и осыпается в результате возникающих в ней внутренних напряжений, а также за

счет выделения пузырьков кислорода, механически разрывающих пленку окиси. При поляризации анода прерывистым током, когда периодически образуется и растворяется окисная пленка (фиг. 8), происходит электролитическая полировка серебра

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Катодная поляризация при осаждении металлов может быть обусловлена самой медленной стадией одного из следующих процессов: 1) образованием и ростом кристаллов на катоде; 2) замедленностью разряда ионов; 3) замедленностью разложения комплексных ионов; 4) замедленностью подачи к катоду разряжающихся ионов.

Приведенные выше кривые, снятые при осаждении серебра в цианистом растворе, нельзя объяснить замедленностью образования кристаллов потому, что, как отмечалось в ряде работ [6], в случае задержки процесса электрокристаллизации величина поляризации имеет высокое значение только в начале процесса и уменьшается во времени по мере роста образующихся на катоде кристаллов. Полученные же поляризационные кривые (фиг. 2, 4 и 6) показывают совершенно обратную картину изменения поляризации во времени, что указывает на другие причины, характеризующие катодную поляризацию.

Наблюдаемую поляризацию при осаждении серебра в цианистых растворах нельзя также объяснить и замедленностью дегидратации и разряда комплексных ионов, так как при замедленном разряде поляризация не должна была бы изменяться и ее величина оставалась бы постоянной во времени.

Необоснованность объяснений природы поляризации замедленностью разложения комплексных цианистых ионов серебра достаточно убедительно была показана в некоторых предыдущих работах [7]. Нам кажется, что медленный подъем поляризации во времени и резкое снижение ее величины при электролизе током переменного направления (фиг. 4) может быть объяснено двояко: а) замедленностью подачи к электроду разряжающихся ионов * (концентрационная поляризация); б) замедленностью проникновения разряжающихся ионов (в частности, анионов $Ag(CN)_2^-$) в двойной электрический слой, т. е. замедленностью их адсорбции и замедленностью процесса вытеснения других ионов и частиц, находящихся на поверхности катода.

Так как скорость электрохимической реакции определяется концентрацией разряжающихся анионов, адсорбированных на поверхности катода, то при периодических включениях и выключениях тока (фиг. 2), а также при перемене направления тока (фиг. 4) наблюдается снижение поляризации. Особенно резко снижается поляризация при перемене направления тока, так как электрическое поле при катодном импульсе направлено против сил адсорбции.

Описанную картину изменения поляризации во времени можно рассматривать как своего рода концентрационную, которая, однако, приобретает несколько другое содержание и смысл; она отличается от обычно представляемой концентрационной поляризации тем, что миграция ионов имеет обратное направление и концентрация разряжающихся ионов у поверхности электрода зависит от скорости адсорбции, т. е. от скорости проникновения их в двойной электрический слой, и от скорости вытеснения с поверхности катода других ионов и чужеродных частиц.

При рассмотрении изменений анодной поляризации во времени можно заметить, что она тоже является концентрационной и характер изменения анодной поляризации при низких плотностях тока аналогичен катодной,

* Медленный подъем поляризации во времени нельзя объяснить током заряжения, так как ток, идущий на заряжение двойного электрического слоя, составляет весьма незначительную часть.

что видно из кривых на фиг. 2 и 3. То обстоятельство, что поляризация при осаждении серебра в цианистых растворах является концентрационной, дает возможность проводить осаждение током переменного направления, применяя большие плотности тока, не достигая предельных значений, что приводит к улучшению качеств катодных осадков.

Как указывалось выше, при поляризации анода высокими плотностями тока наблюдается его пассивирование (фиг. 5, 6, 7). В литературе [8] пассивирование серебра в цианистых растворах часто объясняется пересыщением прианодного слоя комплексной солью серебра и выпадением ее на поверхности электрода в виде вязкой пассивирующей пленки. Нам кажется, что подобная точка зрения в данном случае не является вполне обоснованной потому, что, исходя из нее, невозможно объяснить задержку спада поляризации на участке *de* после выключения тока (фиг. 8).

Если бы участок *ab* соответствовал кристаллизации на аноде комплексной соли серебра, то при выключении тока должен был бы наблюдаться плавный спад потенциала во времени. В действительности же при выключении тока на кривой спада поляризации наблюдается задержка при тех же потенциалах, которые соответствуют образованию окиси. Тот факт, что задержка подъема поляризационной кривой и спада потенциала после выключения тока наблюдается при одних и тех же значениях, дает основание полагать, что на аноде протекает процесс образования и растворения окиси серебра, а не комплексной цианистой соли.

В заключение следует отметить, что при рассмотрении механизма электродных процессов обычно изучается зависимость величины поляризации от плотности тока и не учитываются изменения поляризации во времени, хотя они в некоторых случаях очень существенны для понимания кинетики электродных процессов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан простой метод изучения нестационарных электродных процессов, протекающих в короткие промежутки времени.

2. Показано, что катодная и анодная поляризации при осаждении и растворении серебра в цианистых растворах в основном являются концентрационными.

3. Показано, что на кривых изменения анодной поляризации во времени, при электролизе высокими плотностями тока, возникают три участка, соответствующие следующим процессам: а) растворению серебра с образованием комплексных цианистых ионов; б) образованию монослоя окиси серебра на поверхности электрода; в) дальнейшему утолщению окисной пленки и выделению свободного кислорода.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Gardam, Trans. Faraday Soc., 914 (1947); О. А. Есин, Е. Алфимова, ЖФХ 8, 137 (1936); О. А. Есин, Т. Беклемишева, ЖОХ 6, 1602 (1936); Труды Уральского индустриального института им. С. М. Кирова, Металлургиздат, 1947 (А. И. Левин, ст. 3; О. А. Есин, ст. 52).
2. П. Ф. Михайлов, Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, 789 (1937); А. Г. Самарцев, К. Е. Евстропьев, ЖФХ 5, 854 (1934); F. Erday-Gruz, M. Volmer, Z. phys. Chem. (A) 157, 165 (1931); L. L. Shreira. I. W. Smith, J. Electrochem. Soc. 98, 1931, 1951; W. H. Ganvin a. C. A. Winkler, J. Electrochem. Soc. 99, 71, 1952.
3. Н. Т. Кудрявцев, ЖФХ 23, 549 (1949).
4. Г. Т. Бахвалов, Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд. АН Укр. ССР, 1949; G. W. Gernstedt, Metal Ind. 70, 15 изд. (1947).
5. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, 1950.
6. К. М. Горбунова, П. Д. Данков, Усп. хим. 17, 710 (1948); Фольмер, ЖФХ 5, 319 (1934); F. Erday-Gruz, H. Wick, Z. phys. Chem. A. 162, 62 (1932)
7. А. Т. Ваграмян, Н. Н. Балашова, ЖФХ 24, 96 (1950).
8. И. Лайнер, Электролитическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Я. А. ФИАЛКОВ

МЕЖГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ*

Межгалоидные соединения (соединения галогенов друг с другом, или межгалогениды) большей частью относятся к сравнительно мало изученным неорганическим веществам. Еще до недавнего времени в литературе можно было найти лишь весьма ограниченные, отрывочные сведения о свойствах межгалогенидов, за исключением, пожалуй, лишь хлористого иода, не дававшие достаточно полной физико-химической характеристики этой своеобразной группы неорганических соединений, представляющих большой интерес как в теоретическом отношении, так и для применения в практике. В последние два десятилетия были получены некоторые неизвестные ранее фториды галогенов, более подробно исследованы физические и химические свойства межгалоидных соединений и найдены некоторые новые формы их применения для практических целей. В связи с этим значительно усилился интерес к данной группе неорганических веществ.

Многие особенности межгалоидных соединений обусловлены тем, что они образованы атомами элементов, принадлежащих к одной и той же группе и подгруппе периодической системы Менделеева. В отличие от того, что известно для значительного большинства элементов других подгрупп периодической системы, галогены обладают способностью сравнительно легко соединяться друг с другом попарно — каждый из четырех галогенов с остальными тремя — с образованием продуктов различной степени устойчивости.

В настоящее время известны 11 межгалоидных соединений, которые можно разделить на 4 группы: AB, AB_3, AB_5 и AB_7,— по количеству атомов галогенов, или на три группы — по химическому составу: галогениды хлора, брома и иода (или фториды, хлориды и бромиды галогенов). Эта классификация межгалоидных соединений приведена в табл. 1.

Таблица 1

Классификация межгалоидных соединений

Основные группы межгалоидных соединений	AB	AB_3	AB_5	AB_7
Фториды хлора	ClF	ClF_3	—	—
Фториды брома	BrF	BrF_3	BrF_5	—
Фториды иода	—	—	JF_5	JF_7
Хлориды брома	BrCl	—	—	—
Хлориды иода	JCl	JCl_3	—	—
Бромиды иода	JBr	—	—	—

* Доклад на объединенной сессии Отделения физико-математических, химических и геологических наук Академии наук Украинской ССР и Отделения химических наук АН СССР 11—13 мая 1954 г. в Львове.

В табл. 2 приведены некоторые физико-химические свойства межгалоидных соединений. Данные этой таблицы показывают довольно значительное разнообразие физико-химических свойств межгалогенидов (температур плавления и кипения, молекулярного состояния, электропроводности, термической устойчивости), обусловленное природой образующих их галогенов и валентным состоянием более «тяжелого» галогена—положительно заряженного центра молекул этих соединений.

Таблица 2.

Некоторые физические свойства межгалоидных соединений

Формула соединения	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C	Агрегатное состояние при комнатной температуре	Электропроводность при температуре плавления ($ом^{-1}$ $см^{-1}$)	Константа Трутона	Плотность при температуре кипения	Степень диссоциации в парообразной фазе при 25° в %
ClF	—155,6	—100,1	Газ		28	1,62	$1,2 \cdot 10^{-7}$
ClF_3	—82,6	12	Газ	$3 \cdot 10^{-9}$ (при 0°)	20,8	1,8495	5,2*
BrF	~—33	~20	Жидкость		20,5 (?)		Очень большая (полная при 50°)
BrF_3	8,8	127,6±1	Жидкость	$3,1 \cdot 10^{-3}$	25	2,51	Очень слабая
BrF_5	61,3	40,5±0,5	Жидкость		23,7	2,41	Незначительная **
JF_5	9,6	98±1,5	Жидкость	$1,6 \cdot 10^{-5}$	27,2		Незначительная ***
JF_7	5—6	4,5	Газ		$<26,4$	2,80	Незначительная ****
$BrCl$	От ~ —66 до —54	~комнатная температура	Газ				21
JCl_α	27,2	100—102	Твердое	$4,40 \cdot 10^{-3}$	26,7		0,38
JCl_β	13,9						
JCl_3	101 (при 16 атм.)	Разлагается	Твердое	$8,5 \cdot 10^{-3}$			Полная
JBr	42	~166	Твердое	$4,0 \cdot 10^{-4}$			8,8

* Эта величина означает степень ассоциации ClF_3 при $p = 1$ атм.
** Пятифтористый бром устойчив, по крайней мере, до 460°.
*** Пятифтористый иод начинает разлагаться лишь при температуре выше 400°.
**** Семифтористый иод устойчив, по крайней мере, до 500°.

Непосредственные задачи данного доклада и его рамки исключают возможность обсудить вопрос о факторах, определяющих физико-химические свойства межгалогенидов. Можно лишь заметить, что, помимо упоминавшихся выше факторов (химическая природа и валентное состояние галогенов), большое влияние оказывают также молекулярная структура межгалогенидов и эффект экранирования центрального атома. Влияние последнего фактора, уменьшающего межмолекулярное сцепление, особенно сильно отражается на температурах плавления и кипения.

При рассмотрении данных табл. 1 и 2 возникают также вопросы о причинах малой термической устойчивости или невозможности получить некоторые межгалоидные соединения, соответствующие как высшим, так и низшим валентным формам галогенов. Наибольшую трудность представляет решение этих вопросов применительно к низшим формам межгало-

генидов: так, например, устойчивость межгалогенидов типа AB и AB_3 уменьшается в ряду соответствующих фторидов хлора, брома и иода; в ряду же фторидов брома или иода устойчивость межгалогенидов увеличивается в направлении от низших форм (AB) к высшим (AB_5 и AB_7), причем для иода не удалось получить моно- и трифторида JF и JF_3; в то же время BrF_5, JF_5 и JF_7 относятся к числу наиболее устойчивых межгалогенидов. Отмечая эту одну из особенностей межгалоидных соединений, но по указанным выше причинам не имея возможности остановиться на обсуждении связанных с этой областью фактов вопросов, следует лишь указать, что подобные же явления известны для фторидов ряда элементов и некоторых других подгрупп периодической системы.

Межгалоидные соединения, особенно принадлежащие к типу AB, по физическим и химическим свойствам обнаруживают сходство с галогенами, что уже давно отметил Д. И. Менделеев, характеризуя хлористый и треххлористый иод [1].

Наряду с этим межгалоидные соединения проявляют определенные отличия по сравнению со свободными галогенами, из которых они образованы. Полярный характер молекул межгалоидных соединений и их относительно большая способность поляризоваться, электроположительное состояние одного из атомов галогенов, входящих в их состав, электролитическая диссоциация многих межгалогенидов, сопровождающаяся образованием положительно и отрицательно заряженных ионов галогенов, придает межгалоидным соединениям ряд особенностей в их химических свойствах по сравнению с образующими их галогенами. Эти же особенности межгалоидных соединений обуславливают большую химическую активность межгалогенидов в различных химических реакциях *, в том числе и в реакциях комплексообразования.

Молекулярное состояние межгалоидных соединений в жидком состоянии и в растворах — наличие равновесия между ассоциированными формами (JCl_2), $(BrF_3)_2$, $(JF_5)_2$ и т. п. и продуктами их термической и электролитической диссоциации — также отражается на многих физических и химических свойствах межгалоидных соединений, в том числе и на их свойствах как комплексообразователей.

Основные химические свойства межгалоидных соединений таковы:

1) Они являются сильными окислителями по отношению к разнообразным неорганическим и органическим веществам.

2) При взаимодействии межгалогенидов с различными неорганическими веществами — окислами, солями и другими — образуются соответствующие галогениды — простые или комплексные. Эти реакции, механизм которых в большом числе случаев очень сложен, частично являются окислительно-восстановительными.

3) Некоторые межгалогениды (JCl, JBr, BrCl и др.) способны присоединяться к непредельным органическим соединениям по месту кратной связи.

4) Они обладают способностью галоидировать органические соединения (фенолы, амины и др.) путем замещения атомов водорода на галогены.

5) Соединяются с органическими азотистыми, кислородными и тому подобными основаниями с образованием комплексных соединений типа:

$C_5H_5N \cdot JCl$ [2, 3]; $C_5H_5N \cdot 2JCl$ [3]; $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ [4]; $C_4H_8O_2 \cdot JF_5$ [5]; $C_5H_5N \cdot JCl_3$, $C_5H_{11}N \cdot JCl$ [6, 7] и т. п.

6) Образуют комплексные, так называемые двойные галогениды с галоидными соединениями других элементов, например:

$KCl \cdot JCl$ [8, 9]; $PCl_5 \cdot JCl$ [10, 11]; $PBr_5 \cdot JBr$ [12]; $BrF_3 \cdot KF$, $BrF \cdot SbF_5$ [13]; $KF \cdot JF_5$ [14];

* Так, например, фториды хлора, в ряде случаев действуют более активно, чем хлор и фтор в отдельности.

Уже этот неполный перечень тех типов химических реакций, которые могут быть осуществлены с участием межгалоидных соединений, указывает на возможное значение этой группы неорганических веществ в химической практике и, в частности, в химии комплексных соединений.

Большое влияние на поведение межгалоидных соединений в химических реакциях оказывает природа растворителя. Влияние растворителей проявляется в следующих направлениях:

1. Сольватирование молекул межгалогенидов и образуемых ими ионов молекулами полярных растворителей.

2. Поляризация молекул межгалогенидов. Так, дипольный момент хлористого иода, в газообразной среде равный 0,65 D [15], в четыреххлористом углероде и циклогексане увеличивается до 1,48 D [16]. Дальнейшая же поляризация молекул межгалогенидов под влиянием растворителя может привести к значительному усилению ионного характера связи Гал — Гал^{II}.

3. Наконец, растворители могут влиять и на характер диссоциации межгалоидных соединений: наряду с термической диссоциацией на молекулы галогенов проявляется и электролитическая диссоциация. Для хлористого иода эти равновесия можно представить такой схемой:

$$J_2 + Cl_2 \rightleftarrows (JCl)_2 \rightleftarrows J^+ + JCl_2^- \rightleftarrows 2J^+ + 2Cl^-.$$

Увеличение полярного характера растворителя (дипольного момента и, особенно, диэлектрической постоянной) создает, вследствие указанных выше процессов, благоприятные условия для сдвига равновесия в сторону увеличения концентрации ионов * в растворах. Поэтому такие растворы более или менее хорошо проводят электрический ток.

Межгалогениды представляют очень интересный объект в химии комплексных соединений; их промежуточное состояние между неполярными молекулами галогенов и высокополярными галогенидами, а также разнообразие состава и химических свойств, их сравнительно легкая поляризуемость создают возможность изучения, в очень четкой форме, такого весьма важного фактора процессов комплексообразования, как взаимная поляризация компонентов реакции, применительно к комплексным соединениям с неметаллическим центральным атомом. Как известно, комплексные соединения такого типа получены в значительно меньшем количестве и исследованы в гораздо меньшей степени, чем комплексы, центральный атом которых образован ионами металлов.

Большой интерес представляет также сравнительное изучение реакций комплексообразования с участием молекул галогенов или межгалогенидов. Между тем до недавнего времени было известны лишь немногие представители комплексных соединений, образуемых межгалогенидами; были неясны их химическая природа, строение, их место в системе классификации комплексных соединений.

Основной задачей данного сообщения является рассмотрение этих и некоторых других подобных вопросов на основе литературных данных и результатов исследований, проводившихся в Институте общей и неорганической химии Академии наук УССР при участии Кузьменко, Музыки, Каганской, Шор, Абарбарчука и др.

Комплексные соединения, образуемые межгалогенидами, можно, в основном, разделить на две группы:

I. Продукты присоединения межгалогенидов к органическим азотистым, кислородным и тому подобным основаниям (см. стр. 974).

К комплексным соединениям этой группы относятся вещества, весьма резко различающиеся по своей устойчивости, представляющие разнооб-

---

* Сольватированных молекулами растворителя.

разные переходы от сольватов переменного состава, находящихся в растворах в состоянии диссоциации, к весьма прочным комплексам, не разлагающимся даже при нагревании их выше температуры плавления.

Изучение этих комплексных соединений межгалогенидов представляет большой интерес и для теории растворов. В относительно более прочных соединениях этого типа имеет место координационно-ковалентная связь. Образование такой связи возможно в тех случаях, когда вследствие поляризации молекул межгалоидных соединений под влиянием растворителя происходит их диссоциация на ионы. Образующиеся при этом положительно заряженные ионы галогенов как акцепторы электронов присоединяются к атомам кислорода, азота и тому подобным донорам пары электронов, содержащимся в молекулах органических оснований. В результате этого процесса образуются комплексные катионы аммониевого, оксониевого и подобного типа, например

$$C_5H_5N\!:+\ddot{J}\!:^{+}\!:\!\ddot{Cl}\!:^{-}\rightarrow[C_5H_5N-J]^{+}\,Cl^{-}$$

или

$$C_5H_5N\!:+J^{+}[JCl_2]^{-}\rightarrow[C_5H_5N-J]^{+}[JCl_2]^{-}$$

Такое представление о природе и строении ионов, образуемых подобными комплексными соединениями галогенов или межгалогенидов, было предложено нами [17] с целью объяснить явления, наблюдавшиеся при электролизе этих соединений (или растворов галогенидов иода JCl, JBr, JCl_3 в полярных органических растворителях): оба галогена — иод и хлор или иод и бром — в конечном итоге (при достаточно длительном электролизе) переносятся к аноду *, хотя в процессе электролиза отношение J/Cl или J/Br в католите увеличивается и в анолите уменьшается. Молекулы же органического вещества переносятся к катоду.

На основании литературных данных и результатов исследований, проведенных совместно с Музыкой, нами была предложена такая схема электродных процессов:

а) Анодный процесс: $2Cl^{-}-2e=Cl_2$.

б) Катодный процесс: $2[R-J]^{+}+2e=2R+J_2$.

Выделившиеся у катода молекулы иода подвергаются катодному восстановлению: $J_2+2e\rightarrow 2J^{-}$; образующиеся анионы иода затем переносятся к аноду. Поэтому, как было показано нами совместно с Каганской [9] и Музыкой [3], при электролизе систем $C_6H_5NO_2$ — JCl или C_5H_5N — JCl на серебряном аноде сперва осаждается AgCl, а затем и AgJ.

Катодное восстановление иода в условиях электролиза водных и неводных растворов полииодидов было доказано Шевченко [18].

Образование координационно-ковалентной связи в молекулярных соединениях галогенов или межгалогенидов с органическими веществами доказано также рядом исследований, проведенных в Ленинградском университете Шукаревым, Лиличем и др. [19—22]. Лилич и Пресникова [22] на основании спектрофотометрических измерений рассчитали константы равновесия (константы прочности) для молекулярных соединений брома, иода, хлористого и бромистого иода с диоксаном и метиловым спиртом. Термическая устойчивость этих комплексов увеличивается в ряду соединений $Br_2 < J_2 < JBr < JCl$ по мере возрастания асимметрии распределения внешних электронов в молекулах галогенов и межгалогенидов; прочность этих молекулярных соединений увеличивается также по мере

* При применении серебряных анодов на их поверхности осаждаются соответствующие галогениды серебра.

возрастания электронодонорных свойств органических «оснований» *, при наличии одного и того же акцептора электронов. Наличие координационно-ковалентной связи в соединении $C_5H_5N \cdot JCl$ подтверждено также работой Шеки [23], в которой на основании измерения отклонения диэлектрической постоянной и поляризации системы $C_5H_5N - JCl$ в хлороформном растворе от аддитивных величин тех же свойств установлено образование комплекса эквимолярного состава.

Описанные в литературе молекулярные соединения межгалогенидов с органическими веществами представляют собой почти исключительно продукты присоединения JCl, JBr и значительно реже JCl_3 к различным аминам — жирным, ароматическим и гетероциклическим. Учитывая это обстоятельство, Фиалков и Музыка исследовали взаимодействие хлористого (и бромистого) иода с амидами кислот, молекулы которых имеют два разных донора электронов — атомы азота и кислорода:

$$R-C\begin{matrix} /\!\!/ O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix},$$

Исследования в этой области потребовали широкого применения методов физико-химического анализа.

В развитии исследований в химии комплексных соединений можно выделить два направления. Первое из них заключается в исследовании систем, практически неравновесных, т. е. таких систем, состояние равновесия в которых почти полностью смещено в сторону образования прочных комплексных соединений, которые можно сравнительно легко, и притом почти количественно, выделить из данной системы. Исследования в области таких комплексных соединений, например соединений платины, характеризовались применением преимущественно препаративных методов — синтеза комплексных соединений, для доказательства процесса комплексообразования, с последующим установлением состава, строения и свойств комплекса химико-аналитическими и физико-химическими методами.

Второе из упомянутых выше направлений заключается в исследовании систем, в которых образуются сравнительно непрочные комплексные соединения. Для исследования таких систем исключительно важное значение приобрел физико-химический анализ, столь блестяще развитый в нашей стране Курнаковым и его школой.

Равновесные системы с образующимися в них непрочными комплексными соединениями представляют значительный интерес в связи с тем, что они весьма широко распространены, а отчасти и потому, что они составляют промежуточную область между системами, практически неравновесными, и растворами; к ним же относится и большая часть тех систем, в которых образуются комплексные соединения межгалогенидов, в частности, галогенидов иода, с органическими основаниями или с галогенидами других элементов.

При исследовании систем, содержащих соединения галогенидов иода, как и вообще при исследовании равновесных систем, в лаборатории комплексных соединений ИОНХ АН Украинской ССР применяется сочетание нескольких методов физико-химического анализа таких систем для обнаружения комплексных соединений и определения их состава — с последующим выделением (синтезом) индивидуальных соединений и их исследованием при помощи химико-аналитических и физико-химических, в частности, где это возможно, электрохимических методов. Как показал опыт нашей лаборатории, такое сочетание методов исследования позволяет разносторонне исследовать комплексные соединения и получить убедительные данные об их наличии, составе, свойствах и строении.

* Соединения с диоксаном более прочны, чем с метиловым спиртом.

В результате такого исследования систем, состоящих из хлористого иода и ацетамида CH_3CONH_2 [24], бензамида $C_6H_5CONH_2$ [25], диэтилбензамида $C_6H_5CON(C_2H_5)_2$ [26], а также систем $JBr—C_6H_5CONH_2$ [27] и $JCl — C_5H_5N$ [3], удалось получить ряд не описанных в литературе комплексных соединений или установить их образование в жидкой фазе и определить некоторые их физико-химические свойства, природу ионов и т. п.

Было показано, что в подобных системах образуются четыре типа комплексов:

1. Соединения типа $R \cdot JX$: $CH_3CONH_2 \cdot JCl$; $C_6H_5CONH_2 \cdot JCl$; $C_6H_5CONH_2 \cdot JBr$; $C_5H_5N \cdot JCl$; $C_5H_5N \cdot JBr$.
2. Соединения типа $R \cdot 2JX$: $C_5H_5N \cdot 2JCl$.
3. Соединения типа $2R \cdot JX$: $2CH_3CONH_2 \cdot JCl$.
4. Соединения типа $(R \cdot JH)_2$: $(C_6H_5CONH_2 \cdot JCl)_2$.

На основании результатов, полученных при изучении переноса ионов, и некоторых других данных можно предложить следующее строение для всех этих типов комплексных соединений:

1. Для $R \cdot JX$: $[C_5H_5N—J]Cl$; $[C_6H_5CONH_2 \cdot J]Br$.
2. Для $R \cdot 2JX$: $[C_5H_5N \cdot J][JCl_2]$.
3. Для $2R \cdot JX$: $\left[\begin{matrix} CH_3—CONH_2 \\ CH_3—CONH_2 \end{matrix} \rangle J\right] Cl$.
4. Для $(R \cdot JX)_2$: $\left[\begin{matrix} C_6H_5—CONH_2 \\ C_6H_5—CONH_2 \end{matrix} \rangle J\right] [JCl_2]$.

В соединениях последних двух типов J^+-ион как акцептор электронов образует с одной молекулой амида кислоты ковалентную связь, а с другой молекулой — связь, повидимому, за счет, поляризационного или ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Катион $[(C_6H_5CONH_2)_2J]^+$ в отношении его строения можно уподобить так называемым «аномальным» аммониевым солям, например $[2NH_3 \cdot H]Cl$.

Говоря о строении соединений галогенидов иода с амидами кислот, необходимо иметь в виду, что строение амидов карбоновых кислот может быть представлено двумя таутомерными формулами, например:

$$CH_3—C\begin{matrix} {}^{\nearrow O} \\ {}_{\searrow NH_2} \end{matrix} \rightleftarrows CH_3—C\begin{matrix} {}^{\nearrow OH} \\ {}_{\searrow NH} \end{matrix}$$

Оказалось, что диэтилбензамид $C_6H_5CON(C_2H_5)_2$, который не может подвергаться таутомерной перегруппировке, реагирует с хлористым иодом, образуя соединение эквимолярного состава, обладающее такими же свойствами, как и аналогичное соединение незамещенного бензамида. Эти факты позволяют заключить, что амиды кислот реагируют с хлористым и бромистым иодом в первой (амидной) форме из приведенных выше таутомерных форм. Что же касается вопроса о том, за счет какого донора пары электронов — азота или кислорода — осуществляется связь амидов кислот с ионом J^+, то результаты данных исследований еще не дают на него ответа.

II. Ко второй группе комплексных соединений межгалогенидов принадлежат продукты соединений галогенидов брома и иода с галогенидами других элементов или с галогенидами сложных неорганических и органических катионов (см. стр. 974).

Многие из таких комплексных соединений, относящиеся уже к классу двойных галогенидов или «галогеносолей», значительно более устойчивы, чем исходные галогениды брома и иода; вместе с тем они настолько химически активны, что их можно успешно использовать для разнообразных целей — для реакций окисления, галоидирования, в частности, для фторирования неорганических и органических веществ и т. д.

Образование комплексных соединений этой группы (равно, как и предыдущей), их состав и природа ионов тесно связаны с процессом собственной электролитической диссоциации межгалогенидов. Величины константы Трутона (табл. 2) и некоторые другие данные показывают, что межгалоидные соединения в жидком состоянии и в некоторых растворителях ассоциированы. Для димерных молекул межгалогенидов электролитическая диссоциация может быть представлена следующими схемами:

$$(JCl)_2 \rightleftarrows J^+ + JCl_2^- \quad [28,9]$$

$$(BrF_3)_2 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^- \quad [29, 30]$$

$$(JF_5)_2 \rightleftarrows JF_4^+ + JF_6^- \quad [30]$$

Таким образом, при взаимодействии межгалогенидов в расплавленном состоянии или в растворах с галогенидами других элементов возможно образование двух типов комплексных галогенидов, в которых межгалогениды образуют катион или входят в состав комплексного аниона галогеносоли. Действительно, обобщение литературных данных и результатов экспериментальных работ ИОНХ АН УССР по вопросу о составе и строении комплексных соединений галогенидов брома и иода с галогенидами других элементов приводит к выводу, что подобные комплексы можно разделить на «катионные» и «анионные». Примеры таких комплексов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Катионные и анионные комплексы галогенидов брома и иода с галогенидами других элементов

Межгалогениды	Катионные комплексы	Анионные комплексы
JCl	$J[AlCl_4]\cdot JCl$ $J[SbCl_6]\cdot n\,JCl$; $n = 1$ и 2 $J[SbCl_4]\cdot n\,JCl$; $n = 3$ и 4	$K[JCl_2]$ $[PCl_4][JCl_2]$
JBr	$J[AlBr_4]$	$K[JBr_2]$ $[PBr_4][JBr_2]$
BrF_3	$[BrF_2][SbF_6]$ $[BrF_2]_2[SnF_6]$[2] $[BrF_2][SO_3F]$	$K[BrF_4]$ $Ba[BrF_4]_2$ $Ag[BrF_4]$
JCl_3		$K[JCl_4]$ $H[JCl_4]\cdot 4H_2O$
JF_5	$[JF_4][BF_4]$ $[JF_4][SbF_6]$	$K[JF_6]$

Комплексные соединения как катионного, так и анионного типа могут быть получены при непосредственном взаимодействии галогенидов в расплавах или в растворах. Кроме того, известны также «косвенные» методы получения таких комплексных соединений, основанные главным образом

на реакциях окисления, например при действии иода на PCl_5 или PBr_5 (X = Cl или Br)

$$PX_5 + J_2 \rightleftarrows PX_3 + 2JX$$

$$\frac{2PX_5 + 2JX = 2[PX_4][JX_2]}{3PX_5 + J_2 = 2[PX_4][JX_2] + PX_3} \quad [11, 12, 31]$$

Среди соединений, указанных в табл. 3, имеются представители двойных галогенидов — с иодом как катионом, впервые полученные или исследованные в ИОНХ АН УССР (Фиалков [32], Каганская [9], Шор [33], Абарбарчук [34] *), а также соединения с тетрагалогенфосфониевым катионом, строение которых было установлено нами совместно с Кузьменко [11, 12, 31] и которые являются представителями нового типа комплексных соединений со сложным «ацидокатионом» [37], содержащим металлоид в качестве центрального атома.

К этому же типу комплексных соединений относятся комплексы с дифторбромониевым BrF_2^+ и тетрафториодониевым JF_4^+ катионами. Эти двойные галогениды, а также соединения с комплексными анионами BrF_4^- и JF_6^- были получены Эмилеусом и его сотрудниками [30, 38].

Межгалоидные соединения, входя в состав катионных и анионных комплексов, образуя то катион, то анион двойных галогенидов, тем самым проявляют двойственную функцию, своеобразную «амфотерность»**, например:

$$JCl + C_5H_5N \rightarrow [C_5H_5N - J]^+ + Cl^-;$$

$$JCl + PCl_5 \rightarrow [PCl_4]^+ + [JCl_2]^-; \quad AlCl_3 + JCl \rightarrow J^+ + [AlCl_4]^-;$$

$$BrF_3 + KF \rightarrow K^+ + BrF_4^-; \quad SbF_5 + BrF_3 \rightarrow BrF_2^+ + SbF_6^-.$$

Тот факт, что PCl_5 и $SbCl_5$, соединяясь с хлористым иодом, образуют комплексы разного типа — $[PCl_4][JCl_2]$ и $J[SbCl_6]$ (см. табл. 3), объясняется различием в их строении и поляризуемости [42]: как известно, PCl_5 и $SbCl_5$, в виде отдельных молекул, имеют строение тригональной бипирамиды. Но в то время, как PCl_5 образует кристаллическую решетку, состоящую из тетраэдрических катионов $[PCl_4]^+$ и октаэдрических анионов $[PCl_6]^-$, и может реагировать с различными веществами в форме $[PCl_4]Cl$, например $[PCl_4]Cl + JCl = [PCl_4]JCl_2$, для пятихлористой сурьмы такие свойства не обнаружены.

Интересно также отметить различное отношение PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$ к хлористому иоду: в то время как PCl_3 легко окисляется хлористым иодом и превращается сперва в PCl_5, а затем в $[PCl_4]JCl_2$ [3], $SbCl_3$ не окисляется, но присоединяет JCl. Треххлористый мышьяк же, как показал Абарбарчук [43], вовсе не реагирует с хлористым иодом, не окисляется им и не присоединяет его. Эти факты объясняются различием восстановительных свойств PCl_3, $SbCl_3$, $AsCl_3$ и влиянием пространственного фактора — соотношением ионных радиусов.

Приведенные выше данные подтверждают большой и разносторонний научный интерес, который представляют межгалогениды для химии комплексных соединений. Применение их в практике основано на высокой химической активности межгалогенидов и образуемых ими комплексных соединений и на разнообразии их химических свойств. Фториды галогенов уже используются для фторирования неорганических и органических соединений и для получения фторидных комплексов различных элементов. Высокая активность фторидов галогенов, как фторирующих аген-

* Из соединений этого типа ранее были известны лишь $SbCl_5 \cdot 2JCl$ и $SbCl_5 \cdot 3JCl$, обнаруженные Руффом с сотрудниками [35, 36]. О природе этих соединений и об их химической природе в работах Руффа нет никаких сведений.

** Такая особенность межгалоидных соединений сближает исследования в данной области с проблемой кислотноосновного взаимодействия [39, 40, 41].

тов, часто превышающая или достигающая активности фтора, в ряде случаев объясняется тем, что при действии фторидов галогенов на неорганические вещества образуются более или менее прочные фторидные комплексные галогениды. Так, например, комплексные фториды типа $M(RF_n)_m$ можно получить при действии BrF_3 на смесь галогенида или кислородной соли данного катиона с стехиометрическим количеством галогенида или окисла элемента, составляющего центральный атом комплексного металла. Таким путем были получены, например, гексафторниобаты, гексафтортанталаты [44], фторпалладаты и фторплатинаты [45] и тому подобные комплексы.

Наиболее подробно описано фторирующее действие BrF_3 [38]. Преимущество применения BrF_3 для указанной цели заключается в возможности проводить реакции фторирования в жидкой фазе и при комнатной температуре. Реакции часто протекают количественно. Бурно протекающие реакции можно умерять, добавляя к реакционной смеси сухой бром. Известным препятствием для широкого применения BrF_3 в практике является его токсичность, способность причинять сильные ожоги, как и при действии фтористого водорода.

В качестве второго примера комплескных соединений межгалогенидов, применяемых в практике, следует привести комплексные кислоты $HJCl_2$ и $HJCl_4$, содержащиеся в солянокислых растворах JCl или JCl_3. Такие растворы можно легко получить, действуя соляной кислотой на стехиометрические количества KJ (или иода) и KJO_3. Эти растворы, при определенном избытке соляной кислоты, очень устойчивы. В солянокислых растворах эти комплексные кислоты находятся в равновесии с продуктами диссоциации, в том числе и с ионами J^+.

Генгринович, которому принадлежат первые работы в этой области, Шах, Каган [46—51] и другие в лаборатории автора и в других учреждениях разработали многочисленные методы количественного объемно-аналитического определения неорганических и органических веществ, основанные на реакциях окисления, замещения, присоединения по двойной связи и комплексообразования, а также методы получения иодпроизводных органических веществ. Реакции протекают количественно, образуются очень чистые продукты лишь с ничтожной примесью хлорзамещенных.

Есть все основания полагать, что межгалогениды и их комплексные соединения найдут гораздо более широкое применение в практике. Для этого необходимо усилить исследования в области химии комплексных соединений межгалогенидов как препаративные, так и физико-химические.

ВЫВОДЫ

1. Исследования в области межгалогенидов и их комплексных соединений дали возможность установить строение большого числа комплексных соединений межгалогенидов, их химическую природу, а также и природу образуемых ими ионов.
2. Получены двойные галогениды с иодом как катионом.
3. Расширена область комплексных соединений с неметаллическим центральным атомом.
4. Показано, что комплексные соединения, содержащие «ацидокатионы», с металлоидом в качестве центрального атома, более распространены, чем это было известно ранее.
5. Сделаны некоторые обобщения в вопросе о зависимости химической природы и строения комплексных соединений от строения молекул исходных галогенидов и их поляризуемости.
6. Найдены некоторые новые пути применения галогенидов иода (JCl и JCl_3) в практике для целей количественного определения неорганических и органических веществ и для получения иодпроизводных.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
4.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 13, М.—Л., 1947, стр. 350.
2. Beilst, 20, 189 (1935).
3. Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, ЖОХ 18, 1205 (1948).
4. H. Rheinbold, R. Roy, J. prakt. Chem. [2], 129, 273 (1931).
5. A. F. Scott, J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc. 64, 2727 (1942).
6. E. Zappi, M. Fernandez, C. 1940, I, 1502.
7. R. Cernatesen, M. Poni, Anal. Acad. Republ. populare Romane III, 1940 (1950).
8. J. Cornog, H. Horrabin, R. Karges, J. Am. Chem. Soc. 60, 429 (1938).
9. Я. А. Фиалков, К. Я. Каганская, ЖОХ 16, 1961 (1946); 18, 289 (1948).
10. E. Baudrimont, C. r. 55, 361 (1862).
11. Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, ЖОХ 19, 812 (1949).
12. Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, ЖОХ 19, 1007 (1949).
13. A. G. Sharpe, H. I. Emeleus, J. Chem. Soc. 1948, 2135.
14. H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, J. Chem. Soc. 1949, 2206.
15. K. F. Luft, Z. Phys. 84, 767 (1933).
16. F. Fairbrother, J. Chem. Soc. 1936, 847.
17. Я. А. Фиалков, Усп. хим. 15, 485 (1946).
18. Ф. Д. Шевченко, Автореферат диссертации, Киевский госуниверситет, 1951.
19. Л. Лилич, Автореферат диссертации «Спектрофотометрическое исследование растворов иода», ЛГУ, 1949.
20. С. А. Щукарев, Л. С. Лилич, Учен. зап. ЛГУ, серия хим., в. 11, 3(1952).
21. С. А. Щукарев, Л. С. Лилич, А. Б. Шейнин, ДАН 85, 1333 (1952).
22. Л. С. Лилич, О. Е. Пресникова, Ученые записки ЛГУ, серия хим., в. 12, 3 (1953).
23. И. А. Шека, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 26, 189 (1951).
24. Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, ЖОХ 18, 802 (1948).
25. Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, ЖОХ 19, 1416 (1949); 20, 385 (1950).
26. Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, ЖОХ 21, 823 (1951).
27. И. Д. Музыка, Укр. хим. ж. 16, 331 (1950).
28. C. Sandonini, N. Berghello, Atti Reale Accad. dei Lincei 25 (6), 46 (1937).
29. A. A. Woolf, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc. 1949, 2865.
30. Н. Н. Гринвуд, Усп. хим., 22, 445 (1953).
31. Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, ЖОХ 19, 1645 (1949); 21, 473 (1951).
32. Я. А. Фиалков, ЖОХ 11, 911 (1941).
33. Я. А. Фиалков, О. И. Шор, ЖОХ 19, 1197, 1787; 23, 357, 363 (1953).
34. Я. А. Фиалков, И. Л. Абарбарчук, Укр. хим. ж. 15, 116, 126, 194, 372 (1949).
35. O. Ruff, Ber. 42, 4021 (1909).
36. O. Ruff, J. Zedner, L. Hecht, Ber. 48, 2068 (1915).
37. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, Л.—М., 1951, стр. 218.
38. V. Gutmann, Z. angew. Chem. 62, 312 (1950).
39. М. И. Усанович, ЖОХ 9, 182 (1939); Изв. АН КазССР, № 5 (26), 22 (1947); в. 4, 97 (1951).
40. М. И. Усанович, Что такое кислоты и основания, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1953.
41. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
42. Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, И. Л. Абарбарчук, Изв. сектора платины 26, 124 (1951).
43. И. Л. Абарбарчук, Укр. хим. ж. 19, 65 (1953).
44. V. Guttmann, H. Emeleus, J. Chem. Soc. 1950, 1046, 1950, 1046.
45. A. G. Sharpe, J. Chem. Soc. 1953, 197.
46. А. И. Генгринович, Укр. фарм. ж. 3, 15 (1940); 4, 23 (1940); Фармация, 6, 5 (1946).
47. А. И. Генгринович, Ц. И. Шах, Мед. пром. 2, 3 (1948).
48. А. И. Генгринович с сотр., Ученые записки Киевского института усовершенствования провизоров, Госмедиздат УССР, 1950, стр. 58, 79, 87, 97, 104.
49. А. И. Генгринович, М. С. Барон, Аптечное дело, в. 4, 1952, стр. 27.
50. Ц. И. Шах, Мед. пром. 4, 29 (1951).
51. Я. А. Фиалков, Ф. Е. Каган, Укр. хим. ж. 18, 55, 64 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

В. М. РОДИОНОВ и Е. Ф. ПОЛУНИНА

ДЕЙСТВИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА 2-МЕТИЛТИОФЕН

Реакция сульфирования тиофена, как известно из литературных источников, достаточно хорошо изучена. При действии на тиофен концентрированной серной кислоты в присутствии большого количества индиферентного растворителя на холоду получается 2-тиофенсульфокислота и, как побочный продукт, в небольшом количестве 2,2-дитиенил [1]. Реакция сульфирования гомологов тиофена в тех же условиях протекает более энергично и сопровождается сильным осмолением вещества. Образующаяся при этом смесь сульфокислот и продуктов полимеризации, конденсации и окисления трудно поддается разделению [2].

В большинстве случаев для получения сульфокислот гомологов тиофена пользуются реакцией обменного разложения между ацетильными производными тиофенов и концентрированной серной кислотой. В настоящее время для сульфирования тиофена и других ацидофобных гетероциклических соединений с успехом применяют пиридинсульфотриоксид и диоксансульфотриоксид [3]. Хотя реакция прямого сульфирования гомологов тиофена и утеряла свое значение с тех пор, как были разработаны более совершенные методы получения сульфокислот, однако изучение процессов, происходящих при взаимодействии серной кислоты с гомологами тиофена, представляет не только теоретический интерес. Так, этот процесс лежит, например, в основе производства ихтиола — лекарственного препарата, получаемого сульфированием погонов сланцевой смолы, богатых тиофеновыми производными.

В наших работах, посвященных вопросу улучшения качества ихтиола [4] и получению лекарственного препарата альбихтола, заменяющего ихтиол и обладающего более эффективным действием [5], возникла необходимость изучить побочные процессы, протекающие одновременно с реакцией сульфирования тиофеновых производных. Но так как выделение индивидуальных веществ из смеси сульфированных погонов сланцевой смолы представляет значительные трудности, нами были поставлены опыты по сульфированию индивидуальных тиофеновых производных, в первую очередь 2-метилтиофена, полученного синтетически. В настоящей работе были изучены следующие факторы: влияние концентрации и количества серной кислоты, температуры и продолжительности реакции.

Реакция проводилась в присутствии петролейного эфира (5 : 100). При сульфировании 2-метилтиофена в условиях, близких к производственному процессу получения ихтиола (серная кислота 100%-ная, слабо дымящая с содержанием свободного серного ангидрида до 0,5%; температура 55—50°; продолжительность реакции 30 мин.), реакция сопровождалась обильным выделением сернистого газа и происходило сильное осмоление вещества.

Индивидуальных продуктов из смол выделить не удалось. При снижении температуры до 25—30° и продолжительности реакции до $2^1/_2$— 3 час. была выделена из продуктов сульфирования новая сульфокислота, резко отличающаяся от известных сульфокислот 2-метилтиофена малой растворимостью своих солей, даже щелочных металлов. Максимальный выход

этой сульфокислоты получается при применении моногидрата. Незначительное изменение концентрации кислоты в ту или другую сторону уменьшает выход этого продукта (см. таблицу). В сыром виде сульфокислота представляет собой сиропообразную жидкость красновато-бурого цвета. Выделить свободную сульфокислоту в чистом виде не удалось; она хорошо растворялась в воде подобно моно- и дисульфокислотам 2-метилтиофена, не кристаллизовалась из кислых растворов и не могла быть получена обменной реакцией свинцовой соли ее с сероводородом, так как в отличие от известных сульфокислот 2-метилтиофена свинцовая соль ее совершенно не растворялась в воде.

Таблица

№ по пор.	Количество 2-метилтиофена в г	Количество петролейного эфира в мл.	H_2SO_4 в г	Уд. вес и концентрация	Температура реакций в °С	Количество соли аммония в г	Выход соли аммония в %
1	5	100	100	$1,849^{20°}$	25—30	0,1	1,5
2	5	100	100	$1,840^{20°}$	25—30	0,7	10,6
3	4,5	100	90	$1,839^{20°}$	25—30	1,2	20,2
4	10	200	200	$1,838^{20°}$	25—30	4,75	36,0
5	7	150	150	$1,838^{20,5°}$	25—30	2,5	27,3
6	10	200	200	$1,837^{30°}$	25—30	2,6	19,7
7	4	80	80	99,51%	20—30	1	18,9
8	9	300	180	99,36%	20—30	0,9	7,6

Примечание. H_2SO_4, уд. в. $1,838^{20°}$, соответствовала 100% концентрации (моногидрат).

Новая сульфокислота давала мало растворимые при обыкновенной температуре соли калия, натрия, аммония, *p*-толуидина, практически не растворимые даже при высокой температуре соли бария и свинца. Элементарный состав полученной сульфокислоты был установлен по данным элементарного анализа солей аммония и натрия, солей бария на процентное содержание бария и соли *p*-толуидина на процентное содержание азота. Для последней соли был определен молекулярный вес по Расту. Результаты исследования показали, что новая сульфокислота содержит одну сульфогруппу в молекуле и отвечает по своему химическому составу общей формуле $C_{15}H_{14}S_4O_3$. Охарактеризовать эту сульфокислоту через галоидоангидрид и амид не удалось.

В результате многих опытов было установлено, что реакция между натриевой солью исследуемой сульфокислоты с пятихлористым фосфором легко протекает в присутствии абсолютного бензола при температуре 40—45° и получающийся продукт растворяется в бензоле. Однако выделить вещество из бензола оказалось невозможным вследствие его неустойчивости; по удалении бензола оно тотчас же осмолялось. Попытки получения амида из бензольного раствора сульфохлорида также не привели к цели. При взаимодействии сульфохлорида с аммиаком получалось воскообразное вещество светложелтого цвета, которое не могло быть очищено, так как оно не растворялось ни в одном из обычных растворителей. Температуру плавления этого вещества также нельзя было установить, так как при нагревании в капилляре оно спекалось и темнело.

Кроме открытой новой сульфокислоты в смолистых продуктах, не подвергшихся сульфированию, было выделено незначительное количество твердого вещества, кристаллизующегося из спирта в виде белых пластинок и плавящегося при температуре 63—66°. Вещество обладало нейтральным характером, давало положительную реакцию на серу и не вполне характерную цветную реакцию на тиофены с изатином и серной кислотой. По своим физическим свойствам оно близко к 2,2′-диметил-5,5′-дитиэнилу,

полученному синтетически Штейнкопфом [6], возможно, что это соединение образуется при окислении 2-метилтиофена серной кислотой, как это имеет место при сульфировании тиофена, хлор- и бромпроизводных тиофена и др.

$$H_3C{-}C_4H_2S{-}H + H{-}C_4H_2S{-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}C_4H_2S{-}C_4H_2S{-}CH_3$$

Из продуктов сульфирования 2-метилтиофена, кроме вышеописанной новой сульфокислоты, были выделены хорошо растворимые в воде соли других сульфокислот. По данным элементарного анализа они представляли смесь солей моно- и дисульфокислот 2-метилтиофена.

Проведенное исследование по изучению состава новой сульфокислоты позволяет придти к следующим предположениям. Выбранные условия оказались благоприятными для протекания процесса одновременно в следующих направлениях: 1) сульфирование 2-метилтиофена; 2) окислительная конденсация с образованием ди- и тритиэнилов; 3) сульфирование продуктов окислительной конденсации. Формула строения новой сульфокислоты может быть предварительно представлена в следующем виде: $C_4H_2CH_3S - C_4HCH_3S - C_4HCH_3S - SO_3H$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Сульфирование 2-метилтиофена

В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и соединенную с обратным холодильником, помещают 10 г 2-метилтиофена в 200 мл петролейного эфира и при механическом перемешивании приливают через капельную воронку 200 г серной кислоты, уд. в. $1{,}838^{20°}$ (моногидрат), с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. После введения всего количества кислоты смесь перемешивают в течение 3 час., поддерживая температуру от 25 до 30°.

По окончании реакции смесь осторожно выливают в 200 мл ледяной воды, охлаждаемой снаружи смесью льда и соли; отделяют петролейный эфир. Последний не должен давать реакции на присутствие 2-метилтиофена. Водный раствор взбалтывают в делительной воронке с 100 мл эфира. По отстаивании образуются три слоя: а) верхний слой — эфирная вытяжка, содержащая небольшое количество сульфокислот и смолистых веществ; б) средний слой — темная сиропообразная жидкость, содержащая смесь сульфокислот, а также некоторое количество водной серной кислоты; в) нижний слой, раствор серной кислоты, содержащий небольшое количество сульфокислот и смол.

Отделяют средний слой, содержащий продукты сульфирования 2-метилтиофена в количестве ~20 мл, и растворяют их в равном объеме воды, нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака. При этом цвет раствора из коричневого переходит сначала в зеленый, затем в момент нейтрализации — в желтый. Выделяется белый мелкокристаллический осадок трудно растворимой аммониевой соли. Смесь оставляют на несколько часов для полного осаждения. Получают 3,85 г сухой соли желтоватого цвета. Выделяют из эфирной вытяжки еще 0,9 г соли. Всего получают 4,75 г, что составляет 36,9%, считая на $C_{15}H_{13}S_3 - SO_3NH_4$.

Маточный раствор содержит смесь хорошо растворимых аммониевых солей моно- и дисульфокислот 2-метилтиофена. Аммониевая соль исследуемой сульфокислоты трижды перекристаллизовывается из горячей воды. Чистая соль кристаллизуется в виде белых тонких чешуек с серебристым блеском; хорошо растворяется в спирте, не растворяется в эфире и бензоле.

Найдено %: N 3,52; 3,48; S 33,39; 33,14; C 45,87; H 4,80
$C_{15}H_{13}S_3-SO_3NH_4$. Вычислено %: N 3,61; S 33,10; C 46,46; H 4,39

2. Получение натриевой соли и исследование ее состава

Смесь сульфокислот, полученную сульфированием 10 г 2-метилтиофена в условиях, описанных выше, растворяют в 20 мл воды, нейтрализуют 20%-ным раствором карбоната натрия. Выделяется белый осадок трудно растворимой натриевой соли. Для полного осаждения смесь оставляют на несколько часов. Получают 5,65 г соли, что оставляет 42,3% от теорет., считая на $C_{15}H_{13}S_3 - SO_3Na$.

Соль кристаллизуется из горячей воды в виде мелких пластинчатых белых кристаллов; плохо растворяется в спирте; не растворяется в эфире и бензоле.

Найдено %: Na 5,70; 5,81; S 32,36; 32,53
$C_{15}H_{13}S_3 - SO_3Na$. Вычислено %: Na 5,86; S 32,68

3. Получение соли бария

1 г перекристаллизованной аммониевой соли растворяют в 400 мл дистиллированной воды; нагревают раствор до кипения; прибавляют 2—3 капли концентрированной соляной кислоты и 4 мл 10%-ного раствора хлористого бария. Выпадает белый рыхлый осадок.

По охлаждении осадок отфильтровывают, отмывают от избытка ионов бария, сушат до постоянного веса

Найдено %: Ba 15,40; 15,46
$C_{15}H_{13}S_3 - SO_3\frac{Ba}{2}$. Вычислено %: Ba 15,67

4. Получение соли *p*-толуидина и определение молекулярного веса

К раствору 1 г соли аммония $C_{15}H_{13}S_3 - SO_3NH_4$ в 100 мл воды, нагретому до 50—60°, приливают раствор 0,4 г *p*-толуидина в уксусной кислоте. По охлаждении выпадает белый объемистый осадок соли *p*-толуидина. Соль растворяется при нагревании в воде, спирте, бензоле; перекристаллизовывается из воды; точка плавления 170—171°.

Найдено %: N 3,11
$C_{15}H_{13}S_3 - SO_3NH_3C_6H_4CH_3$. Вычислено %: N 2,93

Найдено *M* : 455,82; 471,15 (по Расту)
$C_{15}H_{13}S_3 - SO_3NH_3C_6H_4CH_3$. Вычислено *M* : 477,43

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при обработке 2-метилтиофена серной кислотой уд. вес $1{,}838^{20°}$ (моногидрат) при температуре 25—30° в присутствии индиферентного растворителя (петролейный эфир) образуется новая сульфокислота — триметилтритиэнилсульфокислота с выходом до 36%, считая на аммониевую соль, и 46% — на натриевую соль.

2. Получены и охарактеризованы соли аммония, натрия, бария и *p*-толуидина.

2-й Московский медицинский институт им. И. В. Сталина

Поступило 15.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Meyer, Die Thiophengruppe, 111—117, 1888; V. Meyer, Kreis Ber. 16, 1471, 217 (1888); V. Meyer, Ann. 236, 206 (1886); A. Thöl u. Eberhard, Ber. 26 2947 (1893); A. Thöl u. Schulz, Ber. 27, 665, 2834 (1894); W. Steinkopf W. Ohs., Ann. 437, 17 (1924).
2. Muhlert, Ber. 19, 1922 (1886).
3. А. П. Терентьев, Вестн. МГУ, № 6, 9 (1947); А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, П. Б. Терентьев, Вестн. МГУ, № 2, 83 (1950); А. П. Терентьев и Г. М. Кодаткий, ЖОХ, 21 1924 (1951).
4. А. М. Беркенгейм и Е. Ф. Полунина, Ж. горючие сланцы № 6, 51 (1933).
5. А. М. Бернштейн, Н. Г. Ярцева, Е. Ф. Полунина, Е. И. Чухина, Ж. горючие сланцы № 2, 22 (1933).
6. W. Steinkopf и сотр., Ann. 541, 271 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Э. М. БРАЙНИНА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛОРТОТИТАНАТОВ И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА В СРЕДЕ ПИПЕРИДИНА

Реакция, обратная диспропорционированию, между алкилортотитанатами и четыреххлористым титаном представляет интерес для синтеза хлористых алкоксититанов общей формулы $(RO)_nTiCl_{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$, так как в настоящее время алкилортотитанаты являются сравнительно доступными веществами. Превращение алкилортотитанатов в хлористые алкоксититаны течет при этом с полным сохранением в конечных продуктах числа Ti — OAlk-связей, имевшихся в исходном алкилортотитанате.

По данным английских химиков [1], при взаимодействии алкилортотитанатов с большим избытком четыреххлористого титана имеет место образование треххлористых алкоксититанов. При проведении реакции между эквимолекулярными количествами указанных веществ авторам не удалось выделить двуххлористых диалкоксититанов в индивидуальном виде. Это привело их к мнению, что в данном случае образуется смесь продуктов разной степени алкоксилирования. Получить этим путем хлористые триалкоксититаны авторы не пытались; их общее заключение сводится к тому, что реакция между алкилортотитанатами и $TiCl_4$ может быть использована только для получения треххлористых алкоксититанов при условии применения избытка $TiCl_4$.

В предыдущей статье [2] мы сообщили, что при проведении реакции между алкилортотитанатами и $TiCl_4$, взятыми в количествах, точно отвечающих уравнениям (I), (II) и (III) в среде бензола и петролейного эфира при комнатной температуре, нами были получены одно-, двух- и треххлористые алкоксититаны с хорошими выходами.

$$3(RO)_4Ti + TiCl_4 = 4\,(RO)_3TiCl; \qquad (I)$$

$$(RO)_4Ti + TiCl_4 = 2(RO)_2TiCl_2; \qquad (II)$$

$$(RO)_4Ti + 3TiCl_4 = 4\,ROTiCl_3 \qquad (III)$$

При этом было замечено, что иногда в процессе перегонки в вакууме двуххлористые диалкоксититаны и треххлористые алкоксититаны разлагаются (диспропорционируются), поэтому очистку этих соединений лучше производить перекристаллизацией из бензола или из смеси бензола и петролейного эфира.

Мы нашли, что алкилортотитанаты, хлористые, двуххлористые и треххлористые алкоксититаны образуют с пиперидином кристаллические двойные соединения состава $(RO)_nTiCl_{4-n}C_5H_{10}NH$, где $n = 1, 2, 3, 4$ Двойное соединение этилортотитаната с пиперидином при перекристаллизации и последующей сушке теряет часть своего пиперидина. Двойные соединения пиперидина с хлористыми алкоксититанами выдерживают многократную перекристаллизацию. Все полученные двойные соединения крайне гигроскопичны. При нагревании в запаянном капилляре указанные двой-

ные соединения плавятся в широком интервале температуры. Привлекает внимание тот факт, что строение этих соединений трудно понять с точки зрения координационной теории, в соответствии с которой следовало бы ожидать образования соединений, содержащих шестикоординационный титан.

Мы воспользовались способностью хлористых алкоксититанов давать прочные двойные соединения с пиперидином для выделения их в виде двойных соединений из реакционной смеси, образующейся при реакции алкилортотитанатов с $TiCl_4$. При взаимодействии алкилортотитанатов с четыреххлористым титаном и пиперидином, взятых в соответствии с уравнениями (IV, V, VI), были получены двойные соединения пиперидина с хлористыми, двухлористыми и треххлористыми титанами, соответственно:

$$3(RO)_4Ti + TiCl_4 + 4C_5H_{11}N = 4(RO)_3TiCl\cdot C_5H_{11}N. \quad (IV)$$

$$(RO)_4Ti + TiCl_4 + 2C_5H_{11}N = 2(RO)_2TiCl_2\cdot C_5H_{11}N. \quad (V)$$

$$(RO)_4Ti + 3TiCl_4 + 4C_5H_{11}N = 4ROTiCl_3\cdot C_5H_{11}N. \quad (VI)$$

Кроме того, было показано, что при взаимодействии хлористого триэтоксититана, $TiCl_4$ и пиперидина, взятых в соотношениях, отвечающих уравнению (VII), образуется двойное соединение пиперидина с двуххлористым диэтоксититаном:

$$2(RO)_3TiCl + TiCl_4 + 3C_5H_{11}N \rightarrow 3(RO)_2TiCl_2\cdot C_5H_{11}N. \quad (VII)$$

Проведенные опыты показали, во-первых, широкую применимость реакции, обратной диспропорционированию, во-вторых, что при проведении ее в среде пиперидина реакция течет гладко с высоким выходом указанных двойных соединений.

При действии на двойное соединение $(C_2H_5O)_3TiClC_5H_{10}NH$ этиловым спиртом гладко был получен этилортотитанат и хлоргидрат пиперидина. Точно так же при обработке двойных соединений $(n\text{-}C_3H_7O)_2TiCl_2\cdot C_5H_{10}NH$ и $(n\text{-}C_4H_9O)_2TiCl_2\cdot C_5H_{10}NH$ н. пропиловым и н. бутиловым спиртом, соответственно, были получены хлористый три-н. пропоксититан и хлористый три-н. бутоксититан по уравнениям:

$$(n\text{-}C_3H_7O)_2TiCl_2\cdot C_5H_{10}NH + n\text{-}C_3H_7OH \rightarrow (n\text{-}C_3H_7O)_3TiCl + C_5H_{11}N\cdot HCl.$$

$$(n\text{-}C_4H_9O)_2TiCl_2\cdot C_5H_{10}NH + n\text{-}C_4H_9OH \rightarrow (n\text{-}C_4H_9O)_3TiCl + C_5H_{11}N\cdot HCl.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение $(C_2H_5O)_3TiCl\cdot C_5H_{10}NH$

А. Из хлористого триэтоксититана и пиперидина. К 5,30 г (0,024 мол.) хлористого триэтоксититана при охлаждении прибавлено 2,57 г (0,030 мол.) пиперидина, при этом смесь закристаллизовалась. Полученное соединение перекристаллизовано из смеси двух частей бензола и одной части петролейного эфира. Двойное соединение хорошо растворимо в хлороформе, бензоле, хуже — в петролейном эфире

Найдено %: C 43,60; 43,28; H 8,77; 8,58; Ti 15,84; 15,85; N 4,61; 4,58

$(C_2H_5O)_3TiClC_5H_{10}NH$. Вычислено %: C 43,49; H 8,63; Ti 15,78; N 4,61

Б. Из этилортотитаната. К 6,84 г (0,030 мол.) этилортотитаната в 15 мл бензола при охлаждении добавлен раствор 3,40 г (0,040 мол.) пиперидина в 5 мл бензола и затем по каплям 1,89 г (0,010 мол.) $TiCl_4$ в 4 мл бензола. Из раствора выкристаллизовывается двойное соеди-

нение. Для лучшего осаждения к смеси добавлено 20 мл петролейного эфира (т. кип. 50—70°). Получено осадка 6,6 г, что соответствует 54% от теорет. Продукт перекристаллизован из смеси бензола и петролейного эфира.

Найдено %: C 43,07; 43,27; H 8,82; 8,88; Ti 16,04; 16,18; N 4,55; 4,63

2. Получение $(n\text{-}C_3H_7O)_3TiCl \cdot C_5H_{11}N$ из хлористого трипропоксититана

К раствору 2,2 г хлористого три-н.пропоксититана в 1 мл петролейного эфира прибавлено при охлаждении 2 мл пиперидина. Выкристаллизовавшееся двойное соединение отфильтровано и перекристаллизовано из бензола.

Найдено %: C 48,53; 48,51; H 9,31; 9,12; N 4,22; 4,05
$(n\text{-}C_3H_7O)_3TiClC_5H_{11}N$. Вычислено %: C 48,61; H 9,33; N 4,05

3. Получение $(n\text{-}C_3H_7O)_2TiCl_2 \cdot C_5H_{10}NH$ из н. пропилортотитаната

К 2,84 г (0,010 мол.) н. пропилортотитаната в 3 мл бензола добавлен при охлаждении раствор 1,72 г (0,020 мол.) пиперидина в 2 мл бензола и затем 1,9 г (0,010 мол.) $TiCl_4$ в 4 мл бензола; раствор потемнел. Реакционная смесь нагревалась при 60° в течение 10 мин.; выпавший по охлаждении и добавлении 8 мл петролейного эфира осадок отфильтрован; вес 5 г, что соответствует 78% от теорет. Совершенно бесцветный продукт получен при перекристаллизации осадка из смеси равных объемов бензола и петролейного эфира.

Найдено %: C 41,25; 41,49; H 7,94; 8,09; N 4,42; 4,51
$(C_3H_7O)_2TiCl_2C_5H_{11}N$. Вычислено %: C 40,99; H 7,82; N 4,34

4. Получение $(C_2H_5O)_2TiCl_2 \cdot C_5H_{10}NH$ из хлористого триэтоксититана

К 2,06 г (0,0094 мол.) хлористого триэтоксититана в 5 мл бензола добавлено при охлаждении 1,19 г (0,0139 мол.) пиперидина в 4 мл бензола сюда же добавлен раствор 0,90 г (0,0047 мол.) $TiCl_4$ в 4 мл бензола Реакционная смесь нагревалась 30 мин. при 60—65°. Отделенный по охлаждении кристаллический продукт весил 3,3 г, что соответствует 79% от теорет. Двойное соединение перекристаллизовано из смеси бензола и хлороформа.

Найдено %: C 36,79; 36,84; H 7,55; 7,42; N 4,57; 4,69
$(C_2H_5O)_2TiCl_2C_5H_{10}NH$. Вычислено %: C 36,74; H 7,19; N 4,76

5. Получение $(n\text{-}C_4H_9O)_2TiCl_2 \cdot C_5H_{11}N$

А. Из н. бутилортотитаната. К 3,4 г (0,010 мол.) н. бутилортотитаната в 3 мл бензола добавлено при охлаждении 1,7 г (0,020 мол.) пиперидина в 1 мл бензола и затем 1,9 г (0,010 мол.) $TiCl_4$ в 3 мл бензола. Потемневшая реакционная смесь нагревалась 10 мин. при 50—60°. Из смеси после добавления 10 мл петролейного эфира и хорошем охлаждении выпал кристаллический осадок весом 5 г, что соответствует 85% от теорет. Двойное соединение перекристаллизовано из смеси бензола и петролейного эфира.

Найдено %: Ti 13,63; 13,70; N 4,05; 4,02
$(C_4H_9O)_2TiCl_2C_5H_{10}NH$. Вычислено %: Ti 13,68; N 4,00

Б. Из хлористого три-н. бутоксититана. Опыт проводился аналогично опыту 4. Из 2,7 г хлористого трибутоксититана, 1,13 г пиперидина и 0,84 г $TiCl_4$ в среде бензола было получено 2 г двой-

ного соединения пиперидина и двуххлористого ди-н.бутоксититана, что составляет 57% от теорет. Анализировался продукт, перекристаллизованный из смеси петролейного эфира и бензола

Найдено %: C 44,78; 44,60; 44,47; H 8,55; 8,39; 8,60; N 4,05; 4,03
$(C_4H_9O)_2TiCl_2C_5H_{11}N$. Вычислено %: C 44,57; H 8,35 N 4,00

6. Получение n-$C_3H_7OTiCl_3C_5H_{10}NH$ из н.пропилортотитаната

К 1,42 г (0,005 мол.) н.пропилортотитаната в 20 мл смеси равных объемов бензола и петролейного эфира добавлено 1,70 г (0,020 мол.) пиперидина в 4 мл бензола и затем 2,84 г (0,015 мол.) $TiCl_4$ в 4 мл бензола, при этом реакционная смесь окрашивается сначала в оранжевый цвет, а затем в зелено-желтый. После добавления 15 мл петролейного эфира осадок отделен; вес — 5,2 г, что соответствует 87% от теорет. Продукт перекристаллизован из бензола.

Найдено %: C 32,18; 32,46; H 6,17; 6,23; Ti 15,79; 15,68; N 4,65; 4,71
$C_3H_7OTiCl_3C_5H_{10}NH$. Вычислено %: C 32,16; H 6,07; Ti 16,06; N 4,69

7. Получение n-$C_4H_9OTiCl_3C_5H_{10}NH$ из н.бутилортотитаната

Опыт проводился, как предыдущий. Из 1,70 г н.бутилортотитаната, 1,70 г пиперидина и 2,84 г $TiCl_4$ получено 5 г двойного соединения, что соответствует 80% от теорет. Двойное соединение перекристаллизовано из бензола.

Найдено %: C 35,11; 34,98; H 6,48; 6,51; N 4,46; 4,25; Cl 34,19 34,25
$C_4H_9OTiCl_3C_5H_{11}N$. Вычислено %: C 34,58; H 6,44; N 4,48; Cl 34,07

8. Получение $CH_2=CH-CH_2OTiCl_3C_5H_{10}NH$

Опыт проводился, как предыдущие. Из 1,44 г аллилортотитаната, 1,73 г пиперидина и 2,90 г $TiCl_4$ получено 4,8 г двойного соединения, что соответствует 77% от теорет. Вещество перекристаллизовано из бензола.

Найдено %: C 32,73; 32,79; H 5,60; 5,62
$CH_2=CHCH_2OTiCl_3\cdot C_5H_{10}NH$. Вычислено %: C 32,40; H 5,43;

9. Действие этилового спирта на $(C_2H_5O)_3TiClC_5H_{11}N$

9,5 г перекристаллизованного двойного соединения $(C_2H_5O)_3TiClC_5H_{11}N$ растворены в 30 мл бензола; в прозрачный фильтрат добавлено при комнатной температуре 1,4 г абсолютного этилового спирта. Сейчас же выпадает белый осадок хлоргидрата пиперидина. Реакционная смесь охлаждена, отделенный осадок промыт петролейным эфиром и высушен над $CaCl_2$ Продукт весит 1,3 г, что соответствует 83% от теорет.; после перекристаллизации из спирта плавится при 244—245°. От фильтрата отогнан растворитель на водоструйном насосе при 80° и 40 мм. Остаток весит 5,3 г, что составляет 74% от теорет. Полученный этилортотитанат перегнался при 127—127,5° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5105. Литературные данные для этилортотитаната: т. кип. 128—129° (1,5мм) [3].

10. Действие н.пропилового спирта на $(n$-$C_3H_7O)_2TiCl_2C_5H_{11}N$

Опыт проводился, как предыдущий. Из 8,6 г двойного соединения $(n$-$C_3H_7O)_2TiCl_2C_5H_{11}N$ и 3 мл абсолютного н. пропилового спирта в среде бензола получено 4,5 г хлористого три-н.пропоксититана (65% от теорет.) и 3,2 г хлоргидрата пиперидина (93% от теорет.). Полученный

хлористый три-н.пропоксититан перегнался при 148—149° (5 мм) и анализировался в виде двойной соли с пиперидином; данные анализа см. в опыте 2.

11. Действие н. бутилового спирта на $(n\text{-}C_4H_9O)_2TiCl_2 \cdot C_5H_{11}N$

Опыт проводился, как предыдущие два опыта. Из 10,7 г двойного соединения $(n\text{-}C_4H_9O)_2TiCl_2C_5H_{11}N$ и 5 мл абсолютного н.бутилового спирта в среде бензола было получено 7,3 г сырого хлористого три-н.бутоксититана, что соответствует 79% от теорет., и 3,4 г хлоргидрата пиперидина (91% от теорет.). Полученный хлористый три-н. бутоксититан перегнался при 165—166° при 4 мм; он был превращен в двойное соединение двуххлористого ди-н.бутоксититана с пиперидином, которое анализировалось; данные анализа см. в опыте 5 Б.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что алкилортотитанаты, хлористые, двуххлористые и трехлористые алкоксититаны образуют с пиперидином кристаллические двойные соединения состава $(RO)_n\ TiCl_{4-n} \cdot C_5H_{10}NH$, где $n = 1, 2, 3$.

2. Найдено, что реакция, обратная диспропорционированию между алкилортотитанатами и четыреххлористым титаном, проходит в присутствии вычисленного количества пиперидина гладко с высоким выходом двойных соединений пиперидина с хлористыми алкоксититанами.

3. Получены двойные соединения состава:

$$(C_2H_5O)_3TiCl \cdot C_5H_{10}NH;\ (n\text{-}C_3H_7O)_3TiCl \cdot C_5H_{10}NH;$$
$$(C_2H_5O)_2TiCl_2 \cdot C_5H_{10}NH;\ (n\text{-}C_3H_7O)_2TiCl_2 \cdot C_5H_{10}NH;$$
$$(n\text{-}C_4H_9O)_2TiCl_2 \cdot C_5H_{10}NH;\ n\text{-}C_3H_7OTiCl_3 \cdot C_5H_{10}NH;$$
$$n\text{-}C_4H_9OTiCl_3 \cdot C_5H_{10}NH;\ CH_2{=}CH - CH_2OTiCl_3 \cdot C_5H_{10}NH$$

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Bradley, D. C. Hancock, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1952, 2773.
2. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН 94, 249 (1954).
3. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, №3, 327.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, А. Е. БОРИСОВ, Н. А. ВОЛЬКЕНАУ

СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В ряде работ нашей лаборатории была исследована стереохимия реакций двойного обмена металла в цис- и транс-β-хлорвинильных металлоорганических соединениях [1—6]. Двумя из нас было сделано заключение о сохранении геометрической конфигурации в реакциях электрофильного и радикального обмена металла, связанного с олефиновым углеродом [7].

Было важно проверить справедливость установленного правила на примере металлоорганических соединений с непредельным, чисто углеводородным радикалом, связанным с металлом своим олефиновым углеродом, ответственным за геометрическую изомерию.

Соединений этого типа в литературе описано очень мало, описаны главным образом магнийорганические и литийорганические производные, не выделявшиеся в чистом виде [8—12]. Об алкенильных производных тяжелых металлов почти ничего не известно [13]. Для ω-стирильных ртутноорганических, оловоорганических и таллийорганических производных одним из нас и Кудрявцевой получены лишь единственные стереоизомерные формы [14]. Таким образом, для проведения намеченного исследования необходимо было сначала синтезировать подходящие цис-транс-изомеры ртутных производных углеводородов с металлом у непредельного углерода. Синтезу подобных производных стильбена посвящена настоящая работа. Получение их было осуществлено нами путем обмена геометрических изомеров α-литийстильбена [12] с сулемой:

$$C_6H_5CH = CBrC_6H_5 \xrightarrow{C_4H_9Li} C_6H_5CH = CLiC_6H_5 \xrightarrow{HgCl_2} [C_6H_5CH{=}CC_6H_5]_2\,Hg.$$

При взаимодействии транс-α-бромстильбена с бутиллитием в эфирно-бензольной среде при температуре (—30) — (—20°) образуется α-литийстильбен. Если к полученному раствору литиевого реактива постепенно при той же температуре прибавлять сулему, начинает выпадать осадок α-меркурбисстильбена. Это соединение чрезвычайно трудно растворимо в бензоле, практически не растворимо в эфире, спирте, хлороформе и ацетоне; оно может быть перекристаллизовано из ксилола и диоксана и плавится при 243—244° без разложения. Выход α-меркурбисстильбена достигает 50—60% от теорет. Из эфирно-бензольного раствора, полученного после разложения реакционной смеси и отделения нерастворимого α-меркурбисстильбена, можно выделить очень немного α-хлормеркурстильбена и исходный транс-α-бромстильбен в количестве 30—40% от взятого в реакцию.

Было установлено, что повышение температуры реакции понижает выход ртутного соединения, а увеличение времени не влияет на выход. Во всех опытах α-меркурбисстильбен образовывался в качестве главного продукта. α-Хлормеркурстильбен получался в виде примеси вне зависимости от молярного отношения реагентов и от порядка их прибавления.

α-Литийстильбен был получен и непосредственным взаимодействием транс-α-бромстильбена с металлическим литием в эфире при 20—35°. Полученный таким образом литиевый реактив при взаимодействии с сулемой дал α-меркурбисстильбен (т. пл. 243—244°) с выходом в 29% от теорет. и 13% α-хлормеркурстильбена.

Высокоплавкий α-меркурбисстильбен реагирует при длительном нагревании со спиртовым раствором сулемы, образуя α-хлормеркурстильбен с почти количественным выходом. Последнее соединение имеет т. пл. 141—142°, хорошо растворимо в спирте и хлороформе, хуже — в бензоле. Оно симметризуется под действием иодистого калия, в ацетоновом растворе, давая исходный α-меркурбисстильбен с т. пл. 243—244°.

Реакция симметризации происходит и при действии бутиллития. Так как в этом последнем случае образования металлической ртути не наблюдалось, то возможно, что реакция симметризации под действием бутиллития идет через стадию нестойкого, несимметричного полного ртутноорганического соединения:

$$2C_6H_5CH = C(HgCl)C_6H_5 + 2C_4H_9Li \rightarrow [2C_6H_5CH = C(HgC_4H_9)C_6H_5 + 2LiCl] \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_6H_5CH = CC_6H_5]_2Hg + (C_4H_9)_2Hg.$$

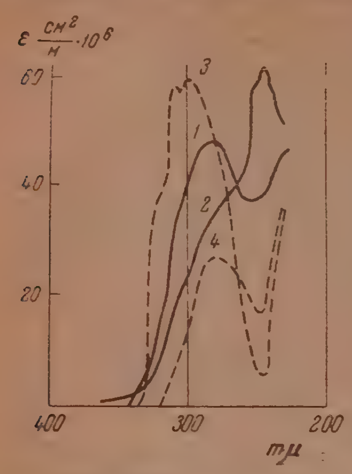
Синтез второго стереоизомера ртутноорганического производного стильбена был осуществлен так же, как это описано для соединения с т. пл. 243—244°. Однако в этом случае встретились некоторые затруднения. Было установлено, что только при соблюдении строго определенных условий на стадии получения литиевого реагента можно, исходя из цис-α-бромстильбена, получить ртутноорганическое соединение, стереоизомерное вышеописанному α-меркурбисстильбену. Так, если проводить взаимодействие цис-α-бромстильбена с бутиллитием при температуре не выше (—40)—(—35°) и в возможно более короткий срок (7—10 мин.), то с выходом в 50% образуется α-меркурбисстильбен с т. пл. 145—147°, очень хорошо растворимый в бензоле, хуже — в хлороформе и спирте. Если же в реакции цис-α-бромстильбена с бутиллитием повысить температуру или увеличить время, то после прибавления сулемы в качестве главного продукта или в качестве примеси будет образовываться α-меркурбисстильбен с т. пл. 243—244°, обычно получаемый из транс-α-бромстильбена.

При взаимодействии α-меркурбисстильбена с т. пл. 145—147° со спиртовым раствором сулемы образуется α-хлормеркурстильбен с т. пл. 130—131°, стереоизомерный вышеописанному соединению с т. пл. 141—142°. Вещество с т. пл. 130—131° обладает большей растворимостью в метиловом и этиловом спиртах и хлороформе, чем вещество с т. пл. 141—142°.

Под действием иодистого калия или бутиллития низкоплавкий стереоизомер α-хлормеркурстильбена симметризуется, давая низкоплавкий α-меркурбисстильбен. Таким образом, у нас в руках оказалось четыре ртутноорганических соединения: стереоизомерные α-хлормеркурстильбены с т. пл. 141—142° и 130—131° и стереоизомерные α-меркурбисстильбены с т. пл. 243—244° и 145—147°.

Предварительно мы приписываем более высокоплавким представителям каждой пары транс-конфигурацию, более низкоплавким — цис-конфигурацию. Это сделано нами на основании следующих соображений: 1) в большинстве случаев (хотя и не всегда) стереоизомер с более высокой температурой плавления и меньшей растворимостью обладает транс-конфигурацией, а более низкоплавкий и легче растворимый изомер — цис-конфигурацией; 2) при нагревании низкоплавкого α-меркурбисстильбена он переходит в высокоплавкий стереоизомер. Известно, что термическая изомеризация близких по структуре веществ идет обычно в направлении цис-транс. Цис-α-бромстильбен при нагревании превращается в транс-изомер [15], цис-стильбен — в транс-стильбен [16]. Низкоплавкий

α-меркурбисстильбен изомеризуется также под действием ультрафиолетового облучения. Последнее обстоятельство не противоречит принятым конфигурациям так как хотя в ультрафиолетовом свете чаще происходит транс-цис-изомеризация, обратные переходы тоже известны; 3) для подтверждения принятых конфигураций нами приводятся ультрафиолетовые спектры поглощения стереоизомерных α-хлормеркурстильбенов (см. фигуру)*.



Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1*—α-хлормеркурстильбена с т. пл. 141—142°; *2* — α-хлормеркурстильбена с т. пл. 130—131° ($c = 0{,}38 \cdot 10^{-4}$ мол/л CH_3OH); *3*—транс-стильбена; *4*—цис-стильбена [18]

Известно много случаев, когда определенные геометрические конфигурации приписывались веществам на основании различий в спектрах ультрафиолетового поглощения. Эмпирическая закономерность гласит, что транс-изомеры поглощают в ультрафиолете более интенсивно, чем цис-изомеры [17]. В литературе описаны ультрафиолетовые спектры поглощения стереоизомерных стильбенов [18, 19] и некоторых их производных [20, 21, 22]: они подчиняются указанной закономерности. Из приведенных кривых видно, что α-хлормеркурстильбен с т. пл. 141—142° поглощает почти в два раза интенсивнее, чем вещество с т. пл. 130—131° (первые максимумы поглощения на кривых *1* и *2* в области длин волн 283—275 mμ).

Кроме того, при разложении разбавленной соляной кислотой веществ с т. пл. 141—142° и 243—244°, полученных из транс-α-бромстильбена, образуется количественно транс-стильбен. При разложении в аналогичных условиях веществ с т. пл. 130—131° и 145—147°, полученных из цис-α-бромстильбена, образуется цис-стильбен. Такой результат можно объяснить двояко: или исходное ртутное соединение обладает той же конфигурацией, что получаемый стильбен, или в реакции

$$C_6H_5CH = C(HgX)C_6H_5 + HCl \rightarrow C_6H_5CH = CHC_6H_5$$

для обоих изомеров идет полное обращение конфигурации. Вероятнее сохранение конфигурации.

Из приведенных данных со значительной долей вероятности можно заключить, что вещество с т. пл. 141—142° является транс-α-хлормеркурстильбеном, а вещество с т. пл. 130—131° — его цис-изомером и аналогично: вещество с т. пл. 243—244° является транс-α-меркурбисстильбеном, а вещество с т. пл. 145—147° — его цис-изомером.

Таким образом, исходя из цис- и транс-α-бромстильбена, нами проведены два ряда реакций:

$$\underset{C_6H_5\quad C_6H_5}{\overset{H\qquad Br}{C{=}C}} \xrightarrow{C_4H_9Li} \left[\underset{C_6H_5\quad C_6H_5}{\overset{H\qquad Li}{C{=}C}}\right] \xrightarrow{HgCl_2} \left(\underset{C_6H_5\quad C_6H_5}{\overset{H\qquad\quad}{C{=}C}}\right)_2 Hg \underset{KJ}{\overset{HgCl_2}{\rightleftarrows}} \underset{C_6H_5\quad C_6H_5}{\overset{H\qquad HgCl}{C{=}C}}$$

$$\xrightarrow{HCl} \underset{C_6H_5\quad C_6H_5}{\overset{H\qquad H}{C{=}C}} \xleftarrow{HCl}$$

(то же для транс-изомера).

* Спектры поглощения были сняты для нас в Оптической лаборатории ИОХ Т. Н. Шкуриной.

Во всех этих реакциях обмен совершается при олефиновом углероде, ответственном за геометрическую конфигурацию, и все эти реакции текут стереохимически чисто и с сохранением исходной геометрической конфигурации. Иначе говоря, приведенный ряд реакций служит подтверждением правила о сохранении геометрической конфигурации в реакциях электрофильного и радикального обмена [7].

Исключение, казалось бы, представляет собой реакция образования α-литийстильбена, так как нами было показано, что можно, исходя из цис-α-бромстильбена, придти к транс-α-меркурбисстильбену (т. пл. 243—244°), меняя температуру и продолжительность реакции на стадии образования литиевого реагента. Однако рядом специальных опытов нам удалось показать, что изменение геометрической конфигурации происходит не в момент реакции, но с готовым цис-α-литийстильбеном. Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Молярное отношение цис-бромид: C_4H_9Li	Температура реакции с C_4H_9Li в °C	Время реакции с C_4H_9Li в мин.	Молярное отношение цис-бромид: $HgCl_2$	Температура реакции с $HgCl_2$ в °C	Время реакции с $HgCl_2$ в мин.	Выход транс-R_2Hg** в %	Выход цис- R_2Hg в %	Выход цис- $RHgCl$ в %
1	1 : 1,25	(—40)—(—35)	10	2 : 1	(—40)—(—35)	15	—	50	—
2	1 : 1,5	(—30)—(—15)	7	2 : 1	(—40)—(—35)	30	24	21	—
3	1 : 1,25	(—40)—(—35)	40	2 : 1	(—40)—(—35)	15	24	22	—
4	1 : 1,3	(—30)—(—15)	60	2 : 1	(—30)—(—10)	30	70	—	—
5*	1 : 1,5	(—40)—(—35)	11	2 : 1	Сначала (—40)—(—35), потом +15	10 30	—	43	—
6	1 : 1,25	(—40)—(—35)	7	2 : 1	Сначала (—40)—(—35), потом 16—18	10 12 час.	—	31	—
7	1 : 1,25	(—20)—(—10)	30	2 : 1	I. (—20)—(—10) II. (—40)—(—35)	30 20	47 43	— —	— —
8	1 : 1,25	(—40)—(—35) $\frac{1}{2}$ реакц. смеси	10	1 : 1	(—40)—(—35)	30	—	—	40
9	1 : 1,25	(—40)—(—35) $\frac{1}{2}$ реакц. смеси	10	2 : 1	(—40)—(—35)	20	—	51	—
		сначала (—40)—(—35) потом (—15)—(—10)	10 20	2 : 1	(—40)—(—35)	20	48	—	—

* В опыте № 5 выделен непрореагировавший цис-α-бромстильбен.
** $R = C_6H_5CH = CC_6H_5$.

Из приведенных данных видно, что изменение времени и температуры реакции на стадии получения литиевого соединения оказывает существенное влияние на выход цис- и транс-ртутных соединений (опыты 1,2,3,4). В то же время, если реакция с сулемой уже прошла (она заканчивается в течение нескольких минут), то ни длительное стояние, ни повышение температуры не вызывает изомеризации ртутного соединения (опыты 5, 6). Опыт 7 (1 и 2) подтверждает, что изомеризация происходит до прибавления сулемы, а не в момент реакции с ней. Все это доказывает, что реакция с сулемой не ответственна за изменение геометрической конфигурации.

Такой вывод подтверждает и то, что карбонизация цис-α-литийстильбена, полученного в различных температурных условиях, дает цис- и транс-α-карбоксистильбены в различных пропорциях (табл. 2). Так как в некоторых опытах (опыт 5) из реакционной смеси был выделен непрореагировавший цис-α-бромстильбен, то нельзя предположить, что изомеризуется исходный бромид.

Таблица 2

№ по пор.	Молярное отношение цис-бромид : C_4H_9Li	Температура реакции с C_4H_9Li в °C	Время реакции с C_4H_9Li в мин.	Выход цис-α-карбоксистильбена в %	Выход транс-α-карбоксистильбена в %
1	1 : 1,25	(—40) — (—35)	11	61	—
2	1 : 1,25	(—20) — (—10)	11	15	30
3	1 : 1,25	(—20) — (—10)	40	—	58

Таким образом, остается решить, происходит ли изменение конфигурации в момент взаимодействия бутиллития с цис-α-бромстильбеном или изомеризуется готовый цис-α-литийстильбен.

Исходя из данных опыта 9, можно заключить, что обмен бром — литий течет без обращения конфигурации, но сам цис-α-литийстильбен является веществом, чрезвычайно нестойким и даже при —40° может существовать всего 10—15 мин., а при —15° изомеризуется полностью. Благодаря малой устойчивости цис-α-литийстильбена он не может быть получен взаимодействием цис-α-бромстильбена с металлическим литием, так как эта реакция идет при температуре 16—18°.

Является ли изомеризация цис-α-литийстильбена результатом только термического воздействия или влияние оказывает также какой-либо иной фактор, сказать трудно, так как литиевое соединение в чистом виде не выделялось. Такая неустойчивость несколько неожиданна, так как сам цис-стильбен переходит в транс-изомер при 180—200° [16], цис-α-бромстильбен — при 200° [15], а синтезированное нами ртутное производное цис-стильбена (т. пл. 145—147°) изомеризуется при 140—160°. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что взаимодействие цис-α-литийстильбена с сулемой не всегда ведет к симметричному ртутному соединению. В определенных условиях может нацело образоваться цис-α-хлормеркурстильбен (опыт 8).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение транс-α-меркурбисстильбена

Все опыты по взаимодействию транс-α-литийстильбена с сулемой проводились в приборе, снабженном мешалкой, холодильником, капельной воронкой, газоподводящей трубкой и термометром, погруженным в реакционную смесь. Через прибор пропускался ток сухого, чистого азота.

1) При температуре (—30)—(—20°) к раствору 3 г (0.01 мол.) транс-α-бромстильбена в 24 мл бензола и 36 мл эфира (все растворители тщательно очищены и высушены) был прибавлен титрованный раствор бутиллития (0 0125 мол.). Смесь размешивалась 40 мин., затем к ней при температуре (—30)—(—20°) было прибавлено 1.5 г сулемы (0.005 мол.). Энергичное перемешивание продолжалось еще 40 мин. Потом реакционная смесь была разложена 50 мл 5%-ной соляной кислоты, осадок транс-α-меркурбисстильбена отфильтрован и слои разделены. Получено 2 г (62% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена, плавящегося после двух перекристаллизаций из диоксана при 243—244°. Последующие перекристаллизации температуры плавления не изменили. Из эфирно-бензольного слоя после удаления растворителя было выделено очень немного транс-α-хлормеркурстильбена, плавящегося после перекристаллизации из спирта при 139.5—140,5°, и 1 г (33% от взятого количества) исходного транс-α-бромстильбена.

Транс-α-меркурбисстильбен практически не растворим в спирте, эфире, петролейном эфире, хлороформе и ацетоне, плохо растворим в бензоле, лучше — в диоксане и ксилоле.

Найдено %: C 59,73; 59,70; H 3,69; 3,96; Hg 35,78; 35,71
$C_{28}H_{22}Hg$. Вычислено %: C 60,15; H 3,96; Hg 35,88

2) К 0,15 г (0,02 мол.) металлического лития в 35 мл абсолютного эфира при комнатной температуре было прибавлено 2,5 г (0,01 мол.) транс-α-бромстильбена в 10 мл эфира. Растворение лития заняло 4 часа, причем под конец смесь нагревалась до кипения. После растворения всего лития реакционная смесь была охлаждена до (—30)—(—20°) и к ней прибавлено 2,65 г (0,01 мол.) сулемы в 80 мл эфира. Через 30 мин. смесь была разложена 50 мл 5%-ной соляной кислоты, осадок отфильтрован и слои разделены. В результате перекристаллизации осадка из диоксана было выделено 0,75 г (29% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена с т. пл. 239—241° и 0,5 г транс-α-хлормеркурстильбена с т. пл. 141—142°. Из эфирного слоя после удаления растворителя было выделено еще некоторое количество транс-α-хлормеркурстильбена (всего 13% от теорет.).

2. Взаимодействие транс-α-меркурбисстильбена с сулемой

1,45 г транс-α-меркурбисстильбена, 0,8 г сулемы и 25 мл абсолютного спирта нагревались в запаянной трубке в течение 5,5 час. на кипящей водяной бане. По окончании нагревания трубка вскрыта и кристаллы отфильтрованы. Получено 2,05 г (93% от теорет.) транс-α-хлормеркурстильбена с т. пл. 137—139°. После одной перекристаллизации из спирта т. пл. 141,5—142°. Дальнейшие перекристаллизации температуры плавления не повысили.

Вещество хорошо растворимо в спирте, хлороформе и диоксане, хуже — в бензоле, несколько растворимо в эфире, не растворимо в петролейном эфире.

Найдено %: C 40,31; 40,48; H 2,88; 2,71; Hg 48,15
$C_{14}H_{11}ClHg$. Вычислено %: C 40,48; H 2,67; Hg 48,30

3. Разложение транс-α-меркурбисстильбена и транс-α-хлормеркурстильбена соляной кислотой

1) 1 г транс-α-меркурбисстильбена и 30 мл HCl, разбавленной 1 : 1, нагревались с обратным холодильником в течение часа. Затем реакционная смесь экстрагировалась эфиром и эфир был испарен. Получено 0,6 г транс-стильбена (95% от теорет.) с т. пл. 123—124° после одной перекристаллизации из спирта. Смешанная проба с заведомым образцом расплавилась без депрессии.

2) 3 г транс-α-хлормеркурстильбена было разложено 50 мл HCl (1 : 1) в тех же условиях. Получено 1,25 г (96% от теорет.) транс-стильбена с т. пл. 122—123,5°.

4. Симметризация транс-α-хлормеркурстильбена

1) Симметризация иодистым калием 1 г (0,0024 мол.) транс-α-хлормеркурстильбена был растворен в 50 мл ацетона, смешанного с 5 мл воды, и к раствору прибавлено 4 г (0,024 мол.) иодистого калия в 62 мл ацетона и 7 мл воды. Сразу начал выпадать осадок в виде мелких игл. Смесь оставлена на сутки при комнатной температуре, затем осадок отфильтрован. Получено 0,55 г (85% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена, плавящегося при 243—244° после одной перекристаллизации из диоксана и не дающего депрессии температуры плавления с транс-α-меркурбисстильбеном, полученным через литиевый реагент.

2) Симметризация бутиллитием. 1 г транс-α-хлормеркурстильбена был растворен в смеси 40 мл бензола и 60 мл эфира и к раствору при (—40)—(—30°) в атмосфере азота прибавлено эквимолекулярное количество титрованного эфирного раствора бутиллития. Сразу начал выпадать осадок. Смесь стояла при той же температуре 40 мин.,

затем она была разложена 50 мл 3%-ной соляной кислоты, осадок транс-α-меркурбисстильбена отфильтрован и слои разделены. Получено 0,5 г (83% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена с т. пл. 239—241°; депрессии с образцом, полученным через литиевый реагент, не дает. Из эфирно-бензольного слоя выделено незначительное количество транс-α-хлормеркурстильбена с т. пл. 139—141°.

5. Получение цис-α-меркурбисстильбена

Получение цис-α-меркурбисстильбена проводилось в таком же приборе, как описано для транс-изомера. При температуре (—40)—(—35°) к раствору 5 г (0,02 мол.) цис-α-бромстильбена в 40 мл бензола и 60 мл эфира был прибавлен титрованный эфирный раствор бутиллития (0,025 мол.). Температура при этом тщательно поддерживалась не выше —35°. Через 10 мин. от начала прибавления бутиллития к раствору литиевого реактива было прибавлено 2,55 г (0,01 мол.) сулемы в 200 мл эфира. Температура все время (—40)—(—35°). Реакция с сулемой заканчивается через 10—15 мин. Конец ее можно заметить по исчезновению темнокрасной окраски, характерной для литиевого реагента. Образуется светло-желтый совершенно прозрачный раствор. Следует отметить, что образующийся в результате реакции хлористый литий не выпадает в осадок. Вероятно, он образует растворимый комплекс. Реакционная смесь была разложена 50 мл 3%-ной соляной кислоты и слои разделены. Из эфирно-бензольного слоя после удаления растворителя было получено 2,7 г (50% от теорет.) цис-α-меркурбисстильбена с т. пл. 145—147° после двух перекристаллизаций из смеси бензола со спиртом. Последующие перекристаллизации температуры плавления не изменили.

Цис-α-меркурбисстильбен очень хорошо растворим в бензоле, хуже — в спирте и хлороформе. Смешанная проба с транс-α-меркурбисстильбеном плавится в интервале 140—220°.

Найдено %: C 59,80; 59,92; H 4,18; 4,05; Hg 35,69
$C_{28}H_{22}Hg$. Вычислено %: C 60,15; H 3,96; Hg 35,88

6. Получение цис-α-хлормеркурстильбена

5 г (0,02 мол.) цис-α-бромстильбена были введены в реакцию с бутиллитием (0,025 мол.) в условиях, описанных в предыдущем опыте. Затем к реакционной смеси было добавлено 5,2 г (0,02 мол.) сулемы без растворителя. Рекция с сулемой продолжалась 30 мин., после чего реакционная смесь была обработана, как в предыдущем опыте. Получено небольшое количество (14% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена с т. пл. 240—241° и 3,1 г (40% от теорет.) цис-α-хлормеркурстильбена, плавившегося при 130—131° после двух перекристаллизаций из спирта. Дальнейшие перекристаллизации температуры плавления не изменили.

Цис-α-хлормеркурстильбен хорошо растворим в спирте и хлороформе, несколько хуже — в бензоле.

Найдено % C 40,28; 40,44; H 2,71; 2,77; Hg 48,42; 48,40
$C_{14}H_{11}ClHg$. Вычислено % C 40,48; H 2,67; Hg 48,30

7. Разложение цис-α-меркурбисстильбена и цис-α-хлормеркурстильбена соляной кислотой

1) 2 г цис-α-меркурбисстильбена нагревались с 40 мл HCl (1 : 1) в течение 30 мин. Затем реакционная смесь экстрагировалась эфиром. Маслянистая жидкость, полученная после испарения эфира, нагревалась в течение 40 мин. при 180—200°. Получено 1,2 г транс-стильбена (92% от теорет.) с т. пл. 123—124° после одной перекристаллизации из спирта. Смешанная проба с заведомым образцом расплавилась без депрессии.

2) 3 г цис-α-хлормеркурстильбена разложены 50 мл HCl в тех ус-

условиях. Получено некристаллизующееся масло цис-α-стильбена, которое изомеризовано в транс-стильбен, как описано выше. Получено 1,25 г (96% от теорет.) транс-стильбена с т. пл. 122—123°. Смешанная проба с заведомым образцом расплавилась без депрессии.

8. Взаимодействие цис-α-бромстильбена с металлическим литием

Взаимодействие цис-α-бромстильбена с металлическим литием проводилось в тех же условиях, которые описаны для транс-изомера, но температура реакции была снижена до 16—18°. В результате из 5 г цис-α-бромстильбена было получено 0,85 г (10% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена (т. пл. 242—244°) и 1,3 г (25% от теорет) транс-α-хлормеркурстильбена с т. пл. 141—141,5°.

9. Карбонизация цис-α-литийстильбена

Цис-α-литийстильбен, полученный в различных температурных условиях, подвергался карбонизации твердой углекислотой. Реакционная смесь разлагалась 3%-ной соляной кислотой и экстрагировалась бензолом К высушенному бензольному раствору прибавлялся анилин, причем транс-α-карбоксистильбен осаждался в виде анилиновой соли с т. пл. 127—129° (литературные данные [12] 129°). Фильтрат обрабатывался 15%-ным раствором едкого кали, из которого при подкислении выделялся цис-α-карбоксистильбен с т. пл. 172—173° (литературные данные [12] 174—175°). Результаты опытов сведены в табл. 2.

10. Симметризация цис-α-хлормеркурстильбена

1) Симметризация иодистым калием. 1 г (0,0024 мол.) цис-α-хлормеркурстильбена был растворен в 50 мл ацетона и к раствору прибавлено 4 г (0,024 мол.) иодистого калия в 60 мл ацетона и 7 мл воды. Смесь стояла при комнатной температуре двое суток. Затем небольшой неорганический осадок отфильтрован и от фильтрата часть ацетона отогнана в вакууме, после чего при охлаждении выпали кристаллы. Получено 0,35 г (52% от теорет.) цис-α-меркурбисстильбена, плавившегося после перекристаллизации из смеси спирта с хлороформом при 145—147°. Смешанная проба с образцом, полученным из цис-α-литийстильбена, расплавилась без депрессии. Остаток, полученный после полного удаления ацетона, был обработан кипящим бензолом. В результате было выделено 0,2 г исходного цис-α-хлормеркурстильбена с т. пл. 130—131°.

2) Симметризация бутиллитием. 1 г цис-α-хлормеркурстильбена был растворен в смеси 40 мл бензола и 60 мл эфира. К раствору при (—40)—(—30°) в атмосфере азота было прибавлено эквимолекулярное количество титрованного эфирного раствора бутиллития. Раствор остался совершенно прозрачным. Смесь стояла при температуре (—40)—(—30°) 40 мин. Затем она была разложена 50 мл 3%-ной соляной кислоты, слои разделены и эфирно-бензольный слой высушен хлористым кальцием, после чего растворитель удален в вакууме. Из остатка было выделено 0,4 г (66% от теорет.) цис-α-меркурбисстильбена, плавящегося при 145—147°, после одной перекристаллизации из спирта с бензолом. Смешанная проба с образцом, полученным через литиевый реактив, расплавилась без депрессии.

11. Взаимодействие цис-α-меркурбисстильбена с сулемой

1 г цис-α-меркурбисстильбена, 0,5 г сулемы и 40 мл абсолютного спирта нагревались в запаянной трубке 5 час. на кипящей водяной бане. По окончании нагревания трубка вскрыта и кристаллы отфильтрованы. Получено 1,1 г (79% от теорет.) цис-α-хлормеркурстильбена, плавившегося при 130—131° после перекристаллизации из спирта. Смешанная

проба с образцом, полученным через цис-α-литийстильбен, расплавилась без депрессии. После отгонки растворителя было выделено ~ 0,1 г исходного цис-α-меркурбисстильбена.

12. Облучение цис-α-меркурбисстильбена ультрафиолетовым светом

1 г цис-α-меркурбисстильбена в 50 мл хлороформа облучался светом кварцевой лампы ПРК-4 в течение 3 час. Уже через полчаса начал выпадать осадок в виде мелких игл. К концу облучения осадок значительно увеличился. По окончании облучения осадок был отфильтрован. Получено 0,50 г (50% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена, плавящегося без перекристаллизации при 243—244°. Смешанная проба с заведомым образцом расплавилась без депрессии. После удаления хлороформа было выделено 0,3 г (30% от взятого количества) исходного цис-α-меркурбисстильбена. На стенках колбы выделился небольшой осадок соли одновалентной ртути.

Превратить транс-изомеры ртутных производных стильбена в цис-изомеры не удалось. Длительное облучение ультрафиолетовым светом разрушает исследуемые вещества, но не превращает их в цис-модификации.

13. Термическая изомеризация цис-α-меркурбисстильбена

0,5 г цис-α-меркурбисстильбена нагревались в запаянной трубке при 140—160° в течение 4 час.; при этом на дне трубки выделилась металлическая ртуть. По окончании нагревания содержимое трубки было последовательно обработано бензолом и диоксаном. Из диоксана было выделено 0,25 г (50% от теорет.) транс-α-меркурбисстильбена с т. пл. 242—244°. Смешанная проба с заведомым образцом расплавилась без депрессии. Из бензола выделено 0,1 г транс-стильбена с т. пл. 121—122°. Смешанная проба с заведомым образцом стильбена расплавилась без депрессии.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием геометрических изомеров α-литийстильбена с сулемой получены стереоизомерные α-меркурбисстильбены.
2. Реакцией дисимметризации стереоизомерных α-меркурбистильбенов получены стереоизомерные α-хлормеркурстильбены.
3. Исследована реакция симметризации стереоизомерных α-хлормеркурстильбенов, дающая исходные α-меркурбисстильбены.
4. Исследованы условия изомеризации цис-α-литийстильбена и цис-α-меркурбисстильбена в соответствующие транс-изомеры.
5. Показано, что исследованные в ходе работы реакции обмена у олефинового углерода, ответственного за геометрическую изомерию, текут стереохимически чисто и без изменения исходной конфигурации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступила
13.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Гуськова, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 639.
2. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 647.
3. Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 445.
4. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 570.
5. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Р. И. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 582.
6. А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 402.

7. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, ДАН **60**, 67 (1948).
8. C. F. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., 54, 2045, 2487 (1932).
9. H. Rupe, H. Proske, Ber. **43**, 1231 (1910).
10. H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2327 (1940).
11. E. A. Braude, J. A. Coles, J. Chem. Soc., **1951**, 2078, **1952**, 1425.
12. D. Y. Curtin, E. E. Harris, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4519 (1951).
13. G. F. Wright, J. org. Chem. **1**, 457 (1936).
14. А. Н. Несмеянов, Т. А. Кудрявцева, Уч. зап. МГУ **151**, № 8, 57 (1951).
15. J. Wislicenus, F. Seeler, Ber. **28**, 2700 (1895).
16. F. Straus, Lieb. Ann. **342**, 262 (1905).
17. J. Errera, V. Henri, C. r. **181**, 548 (1925).
18. A. Smakula, A. Wassermann, Z. phys. Chem. **155**, 353 (1931)
19. U. V. Solmssen, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2373 (1943).
20. J. F. Codington, E. Mosettig, J. org. Chem. **17**, 1035 (1952).
21. G. A. R. Kon, R. G. W. Spickett, J. Chem. Soc., **1949**, 2724.
22. B. Arends, Ber. **64**, 1936 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ ХЛОРМЕРКУРАЦЕТАЛЬДЕГИДА

Для α-меркурированных альдегидов и кетонов нами и Луценко уже была отмечена ранее [1, 2,3] их двойственная реакционная способность. Так, хлормеркурацетальдегид, хлормеркурацетон и ω-хлормеркурацетофенон при взаимодействии с трифенилхлорметаном образуют трифенилметилацетальдегид, трифенилметилацетон и трифенилметилацетофенон соответственно (т. е. имеет место С-алкилирование); при взаимодействии с хлористым ацетилом или хлористым бензоилом эти ртутные оксосоединения дают соответствующие виниловые эфиры уксусной или бензойной кислот (т. е. происходит О-ацилирование) [2]. Для изучения вопроса о направлении реакции (по С или по О) в зависимости от характера алкилирующего или ацилирующего реагента необходимо расширить круг исследованных реагентов.

В настоящей работе было изучено взаимодействие меркурированного ацетальдегида с трифенилбромметаном, с три-(p-нитрофенил)бромметаном, с хлорангидридами p-нитробензойной, хлоруксусной, трихлоруксусной, трифенилуксусной кислот и с фталилглицилхлоридом. Все исследованные хлорангидриды карбоновых кислот, независимо от их строения, реагировали с хлормеркурацетальдегидом с образованием соответствующих виниловых эфиров с выходом 40—58% от теорет. Строение полученных сложных виниловых эфиров, не описанных в литературе, за исключением винилхлорацетата, установлено гидролизом в кислой среде. Ацетальдегид идентифицировался в виде его p-нитрофенилгидразона; кислоты идентифицировались по температуре плавления; для хлор- и трихлоруксусной кислот получены их фенацильные производные.

Трифенилбромметан реагирует с броммеркурацетальдегидом так же, как и трифенилхлорметан [2], с образованием трифенилметилацетальдегида; виниловый эфир трифенилкарбинола при этом совсем не получается. Строение трифенилметилацетальдегида доказано образованием p-нитрофенилгидразона, отсутствием депрессии температуры плавления смешанной пробы с трифенилметилацетальдегидом, полученным озонированием трифенилаллилметана, который был синтезирован из трифенилхлорметана и хлористого аллила.

Три-(p-нитрофенил)бромметан реагирует с броммеркурацетальдегидом подобно хлорангидридам кислот. Эта реакция является удобным методом синтеза не описанного в литературе винилового эфира три-(p-нитрофенил)карбинола

$$xHgCH_2CHO \begin{cases} \xrightarrow{(p\text{-}NO_2C_6H_4)_3CBr} (p\text{-}NO_2C_6H_4)_3COCH=CH_2 \\ \xrightarrow{RCOCl} RCOOCH=CH_2 \\ \xrightarrow{(C_6H_5)_3CBr} (C_6H_5)_3CCH_2CHO \end{cases}$$

Строение винилового эфира три-(*p*-нитрофенил)карбинола доказано присоединением брома, отсутствием альдегидных реакций и гидролизом в кислой среде с образованием три-(*p*-нитрофенил)карбинола.

Галоидные алкилы, даже такие, как хлористый аллил и хлористый бензил, не реагируют с меркурированным ацетальдегидом, и лишь трифенилбромметан (так же, как трифенилхлорметан, что было описано нами ранее [2]) взаимодействует с меркурированным ацетальдегидом, давая трифенилметилуксусный альдегид. Повышение электрофильности реагента, как это имеет место в три-(*p*-нитрофенил)бромметане под влиянием трех нитрогрупп, приводит к изменению направления реакции. Три-(*p*-нитрофенил)бромметан реагирует так же, как галоидангидриды карбоновых кислот, давая виниловый эфир. Пикрилхлорид не реагирует с меркурированным ацетальдегидом. Вследствие такой избирательности меркурированного ацетальдегида по отношению к галоидным соединениям выбор алкилирующих реагентов оказывается ограниченным.

Таким образом, во всех изученных случаях реакция ацилирования меркурированного ацетальдегида идет по кислородному атому, т. е. с переносом реакционного центра по системе сопряженных Hg—C- и C=O-связей, тогда как алкилирование в зависимости от реагента может идти как с переносом, так и без переноса реакционного центра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие броммеркурацетальдегида с трифенилбромметаном

Раствор 3 г трифенилбромметана в 25 мл абсолютного бензола был прибавлен к 3 г сухого неперекристаллизованного, тщательно растертого броммеркурацетальдегида. Смесь нагревалась 2 часа при 50—60° и 2 часа кипятилась. Затем осадок был отфильтрован, бензол отогнан. Получено 2,4 г трифенилметил-ацетальдегида, плавящегося при 85—95°; 2,0 г сырого трифенилметилацетальдегида были несколько раз перекристаллизованы из лигроина, а затем из метилового спирта. Получено 0,9 г трифенилметилацетальдегида, плавящегося при 99—100,5°. Проба смешанного плавления с трифенилметилацетальдегидом, полученным озонированием трифенилаллилметана, депрессии не дала (т. пл. 99—100,5°). *p*-Нитрофенилгидразон трифенилметилацетальдегида т. пл. 245—246° перекристаллизован из толуола.

Найдено %: N 10,25; 10,17
$C_{27}H_{23}N_3O_2$. Вычислено %: N 9,97

К раствору 0,3 г не перекристаллизованного трифенилметилацетальдегида в 1 мл хлороформа было прибавлено 2 мл хлороформенного раствора брома, содержащего 0,028 г брома. Окраска раствора не изменилась по сравнению со стандартом в течение 5 мин. Следовательно, при взаимодействии трифенилхлорметана с меркурированным ацетальдегидом винилового эфира трифенилкарбинола не образуется.

Получение трифенилаллилметана. К 10 г активированного иодом магния при быстром механическом перемешивании был постепенно прибавлен раствор 3 г хлористого аллила в 100 мл абсолютного эфира, затем медленно прибавлялся раствор 17 г трифенилхлорметана и 10 г хлористого аллила в 250 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь нагревалась при постоянном перемешивании 6 час., затем разлагалась разбавленной соляной кислотой. Получено 12 г (70% от теорет.) трифенилаллилметана, т. пл. 70,5—71°; перекристаллизован из метилового спирта.

Найдено %: C 92,91; 92,79; H 7,15; 7,15
$C_{22}H_{20}$. Вычислено %: C 92,91; H 7,09;

Озонирование трифенилаллилметана. В раствор 7 г трифенилаллилметана в 50 мл сухого хлороформа пропускался озонированный кислород (0,042 г озона в 1 л) в течение 10 час., затем хлороформ был отогнан в вакууме при 26°. Оставшееся масло обработано водой сначала на холоде, затем при нагревании и растворено в эфире. Раствор промыт водой, 5%-ным раствором едкого натра и снова водой, высушен сульфатом натрия. Эфир отогнан. Остаток закристаллизовался после добавления петролейного эфира. После двух перекристаллизаций (из петролейного эфира и из метилового спирта) получено 3 г трифенилметилацетальдегида с т. пл. 98,5—100°; выход 43% от теорет.

Найдено %: C 87,96; 88,12; H 6,44; 6,28
$C_{21}H_{18}O$. Вычислено %: C 88,08; H 6,33;

Литературные данные: Геллерман и Гарнер [4] т. пл. 101°

Взаимодействие броммеркурацетальдегида с три-(*p*-нитрофенил)бромметаном

Раствор 3,8 г три-(*p*-нитрофенил)бромметана в 50 мл сухого хлороформа был смешан с 3,8 г тщательно растертого броммеркурацетальдегида и оставлен на два дня, затем нагревался 3 часа на водяной бане. Отфильтрованный от осадка хлороформенный раствор промыт несколько раз 10%-ным раствором соды и водой, высушен сульфатом натрия; хлороформ отогнан. После перекристаллизации из ацетона получено 1,4 г (40% от теорет.) винилового эфира три-(*p*-нитрофенил)карбинола, плавящегося при 164—164,5° (с разложением).

Найдено %: C 60,12; 60,25; H 3,61; 3,74
$C_{21}H_{15}N_3O_7$. Вычеслено %: C 59,85; H 3,59

Виниловый эфир три-(*p*-нитрофенил)карбинола обесцвечивает хлороформенный раствор брома, не реагирует с гидроксиламином и *p*-нитрофенилгидразином, гидролизуется соляной кислотой с образованием три-(*p*-нитрофенил)карбинола.

Три-(*p*-нитрофенил)бромметан был получен при нагревании (10 час.) в запаянной трубке при 100—102° 6 г три-(*p*-нитрофенил)-метана с 4 мл сухого брома. Избыток брома поглощен щелочью в вакуум-эксикаторе, затем три-(*p*-нитрофенил)бромметан промыт эфиром и прокипячен с небольшим количеством бензола для удаления остатков брома; выход 5,9 г (82% от теорет); т. пл. 188—190°.

Литературные данные: Циглер и Бойе [5]: т. разл. 191°; Леви, Липкин и Магел [6]: т. пл. 189,9—190,9°; Леффлер [7]: т. пл. 200—200,5°.

Гидролиз винилового эфира три-(*p*-нитрофенил)карбинола Хлороформенный раствор 0,2 г винилового эфира три-(*p*-нитрофенил)карбинола нагревался 30 мин. с 10 мл конц. соляной кислоты. Получено 0,16 г (84% от теорет.) три-(*p*-нитрофенил)карбинола, плавящегося после нескольких перекристаллизаций из бензола при 188—190°. Проба смешанного плавления с заведомым три-(*p*-нитрофенил)карбинолом депрессии не дала (т. пл. 189—191°).

Взаимодействие хлормеркурацетальдегида с хлорацетилхлоридом

К 50 г сухого тщательно растертого неперекристаллизованного* хлормеркурацетальдегида, суспендированного в 45 мл абсолютного бензола, был прибавлен раствор 19 г хлорацетилхлорида в 15 мл бензола. Смесь встряхивалась до прекращения разогревания (15—20 мин.), затем нагревалась 2 часа до 60—70° и 2 часа кипятилась. Осадок отфиль-

* Неперекристаллизованный хлормеркурацетальдегид реагирует лучше.

трован, промыт бензолом; бензол отогнан. После двух перегонок с 28-см дефлегматором Вигрё получено 10,6 г (58% от теорет.) винилового эфира хлоруксусной кислоты; т. кип. 134,5—135,5° (771 мм); 62—63,5° (58 мм): n_D^{20} 1,4460; d_4^{20} 1,1941; *MR* 26,89; $C_4H_5O_2ClF$. Вычислено *MR* 26,73.

Найдено %: C 39,95; 40,02; H 4,33; 4,27
$C_4H_5O_2Cl$. Вычислено %: C 39,91; H 4,09

Литературные данные: Уилей [8]: т. кип. 37—38° (16 мм); n_D^{25} 1,4422.

Твердый остаток после перегонки был экстрагирован бензолом; бензол отогнан. Выделена хлоруксусная кислота, т. пл. 56—57°; смешанная проба плавилась без депрессии (57—59°).

Гидролиз винилового эфира хлоруксусной кислоты. Смесь 0,64 г винилхлорацетата с 25 мл 20% H_2SO_4 кипятилась 30 мин. Выделявшийся ацетальдегид был уловлен раствором 0,81 г *p*-нитрофенилгидразина в 100 мл 15% CH_3COOH. Получено 0,8 г (80% от теорет.) *p*-нитрофенилгидразона ацетальдегида. Температура плавления после перекристаллизации из 50%-ного спирта 123—125°. Смешанная проба плавилась без депрессии (124—125°).

Оставшийся в колбе после отгонки ацетальдегида водный раствор серной и хлоруксусной кислот был нейтрализован едким натром, затем была прибавлена капля серной кислоты (до кислой реакции на лакмус), после этого был прибавлен раствор 0,5 г α-бромацетофенона в 10 мл спирта. Смесь кипятилась с обратным холодильником 1 час. Получено 0,25 г (47% от теорет.) фенацилового эфира хлоруксусной кислоты: т. пл. 94—95°, перекристаллизован из спирта. Проба смешанного плавления с фенациловым эфиром, полученным из чистой хлоруксусной кислоты (т. пл. 96°), депрессии не дала (т. пл. 95—96°).

Взаимодействие хлормеркурацетальдегида с трихлорацетилхлоридом

Опыт был проведен так, как описано для хлорацетилхлорида. Из 46 г хлормеркурацетальдегида и 27 г трихлорацетилхлорида получено 14 г (53% от теорет.) винилтрихлорацетата; т. кип. 67—68° (42 мм); n_D^{20} 1,4670; d_D^{20} 1,4147; MR_D 37,24; $C_4H_3O_2Cl_3F$; Вычислено: *MR* 36,46.

Найдено %: C 25,48; 25,31; H 1,74; 1,72
$C_4H_3O_2Cl_3$. Вычислено %: C 25,36; H 1,61

Гидролиз винилтрихлорацетата был проведен так, как описано для винилхлорацетата. Выход *p*-нитрофенилгидразона ацетальдегида 73% от теорет., фенацилового эфира трихлоруксусной кислоты 52% от теорет.; т. пл. 49—50°; смешанные пробы плавились без депрессии.

Взаимодействие хлормеркурацетальдегида с фенилацетилхлоридом

Реакция проведена так, как описано для хлорацетилхлорида. Из 44 г хлормеркурацетальдегида и 22 г фенилацетилхлорида получено 14,2 г (50% от теорет.) винилового эфира фенилуксусной кислоты; т. кип. 80—81° (2 мм); n_D^{20} 1,5163; d_4^{20} 1,0533; *MR* 46,51. $C_{10}H_{10}O_2F_4$. Вычислено %: *MR* 45,97.

Найдено %: C 74,07; 74,00; H 6,44; 6,42
$C_{10}H_{10}O_2$. Вычислено %: C 74,05; H 6,22

Гидролиз винилового эфира фенилуксусной кислоты был проведен так, как описано для винилхлорацетата. 1,8 г эфира кипятились 1,5 часа с 20% H_2SO_4. Получено 1,4 г (67% от теорет.) *p*-нитрофенилгидразона ацетальдегида; т. пл. 124—126°; смешанная проба плавилась без депрессии (124—126°); 1,2 г (80% от теорет.) фенилуксусной кислоты; т. пл. 72—74°; проба смешанного плавления депрессии не дала (т. пл. 73—75°).

Взаимодействие хлормеркурацетальдегида с трифенилацетилхлоридом

Реакция проведена так, как описано для хлорацетилхлорида. Бензол отогнан, остаток обработан лигроином (нерастворившаяся часть отфильтрована), затем несколько раз перекристаллизован из спирта, растворен в горячем бензоле и осажден петролейным эфиром. Из 0,9 г трифенилацетилхлорида и 1 г хлормеркурацетальдегида получено 0,5 г винилового эфира трифенилуксусной кислоты (48% от теорет.); т. пл. 126,5—127,5°

Найдено %: С 84,05; 84,16; Н 5,83; 5,95
$C_{22}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 84,05; Н 5,78

Виниловый эфир трифенилуксусной кислоты хорошо растворим в бензоле, хлороформе, горячем спирте и лигроине, устойчив на воздухе.

Гидролиз винилового эфира трифенилуксусной кислоты. 0,8 г винилового эфира кипятились 1 час со смесью 5 мл 65%-ной серной кислоты, 5 мл воды и 10 мл диоксана. Получено 0,12 г (42% от теорет.) *p*-нитрофенилгидразона ацетальдегида. Остаток в колбе был вылит в 100 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтрован, обработан 120 мл горячего 10%-ного раствора КОН; нерастворившаяся часть (0,3 г), являющаяся виниловым эфиром трифенилуксусной кислоты, так как смешанная проба с исходным плавилась без депрессии, отфильтрована. Выделено 0,4 г (87% от теорет., считая на прогидролизовавшийся эфир) трифенилуксусной кислоты; температура плавления после перекристаллизации из спирта 263—265°; смешанная проба плавилась без депрессии.

Взаимодействие хлормеркурацетальдегида с *p*-нитробензоилхлоридом*

Реакция была проведена так, как описано для хлорацетилхлорида. Бензольный раствор был промыт 5%-ным раствором едкого натра и водой, высушен сульфатом натрия. Бензол отогнан, остаток перекристаллизован из спирта. Из 7,5 г *p*-нитробензоилхлорида и 12,5 г хлормеркурацетальдегида получено 4,3 г винилового эфира *p*-нитробензойной кислоты (55% от теорет.); т. пл. 69,5—70,5°.

Найдено %: С 55,79; 55,90; Н 4,02; 4,07; N 7,53; 7,61
$C_9H_7NO_4$. Вычислено %: С 55,86; Н 3,66; N 7,26

Гидролиз винилового эфира *p*-нитробензойной кислоты был проведен так, как описано для винилхлорацетата. Из 0,35 г винилового эфира получено 0,26 г (81% от теорет.) *p*-нитрофенилгидразона ацетальдегида и 0,18 г (60% от теорет.) *p*-нитробензойной кислоты; т. пл. 235—236°; смешанные пробы плавились без депрессии.

Взаимодействие хлормеркурацетальдегида с фталилглицилхлоридом*

Опыт был проведен так, как описано для хлорацетилхлорида. Из 2 г фталилглицилхлорида и 2,75 г хлормеркурацетальдегида получено 0,8 г (40% от теорет.) винилового эфира фталилглицина; т. пл. 104—105°; перекристаллизован из лигроина.

Найдено %: 62,51; 62,55; Н 3,89; 4,07; N 5,86; 5,87
$C_{12}H_9NO_4$. Вычислено %: 62,34; Н 3,90; N 6,06

Гидролиз винилового эфира фталилглицина был проведен так, как описано для винилхлорацетата. Из 0,45 г винилового эфира получено 0,2 г (57% от теорет.) фталилглицина, т. пл. 192° после перекристаллизации из воды; смешанная проба плавилась без депрессии.

---

* Выполнено с участием студ. Н. К. Сивцовой и Г. А. Афанасьевой.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при взаимодействии меркурированного ацетальдегида с галоидангидридами карбоновых кислот и три-(*p*-нитрофенил)бромметаном образуются соответствующие виниловые эфиры, т. е. реакция идет с переносом реакционного центра по системе сопряженных Hg — C- и C—O-связей.

2. Установлено, что трифенилбромметан образует с меркурированным ацетальдегидом трифенилметилуксусный альдегид, т. е. имеет место C-алкилирование (без переноса реакционного центра).

3. Получены не описанные в литературе виниловые эфиры трихлоруксусной, фенилуксусной, трифенилуксусной и *p*-нитробензойной кислот и фталилглицина.

4. Описаны синтез и озонирование трифенилаллилметана.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко, ДАН 59, 707 (1948).
2. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и З. М. Туманова, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 601.
3. А. Н. Несмеянов, Уч. Зап. МГУ, вып. 132, кн. 7, стр. 16 (1950).
4. L. Hellerman a. R. L. Garner, J. Am. Chem. Soc. 68, 819 (1946).
5. K. Ziegler u. E. Boye, Lieb. Ann. 458, 252 (1927).
6. G. N. Lewis, D. Lipkin a. T. T. Magel, J. Am. Chem. Soc. 66, 1583 (1944).
7. J. E. Leffler, J. Am. Chem. Soc. 75, 3598 (1953).
8. R. H. Wiley, Org. Syntheses 28, 94 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

А. Е. БОРИСОВ, В. Д. ВИЛЬЧЕВСКАЯ, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ РТУТИ К ДВУЗАМЕЩЕННЫМ АЦЕТИЛЕНАМ

В предыдущем сообщении мы описали реакцию присоединения солей ртути к диметил- и дифенилацетиленам [1]. При этом были получены новые ртутноорганические соединения этиленового ряда. Реакция диметилацетилена с ацетатом ртути привела к трем изомерным продуктам: α — с т. пл. 140°, β — с т. пл. 95° и γ-изомеру, плавящемуся при 130°. Озонированием доказано строение этих трех соединений. Показано, что α- и β-соединения являются геометрическими изомерами, а γ-изомер — их структурным изомером:

$$\underset{\alpha}{\begin{matrix} CH_3 & & OCOCH_3 \\ & C = C & \\ HgCl & & CH_3 \end{matrix}}\ ;\qquad \underset{\beta}{\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C = C & \\ HgCl_3 & & OCOCH_3 \end{matrix}}\ ;\qquad \underset{\gamma}{CH_3-\underset{HgCl}{CH}-\underset{OCOCH_3}{C}=CH_2}$$

Там же мы описали некоторые химические и физические свойства этих соединений.

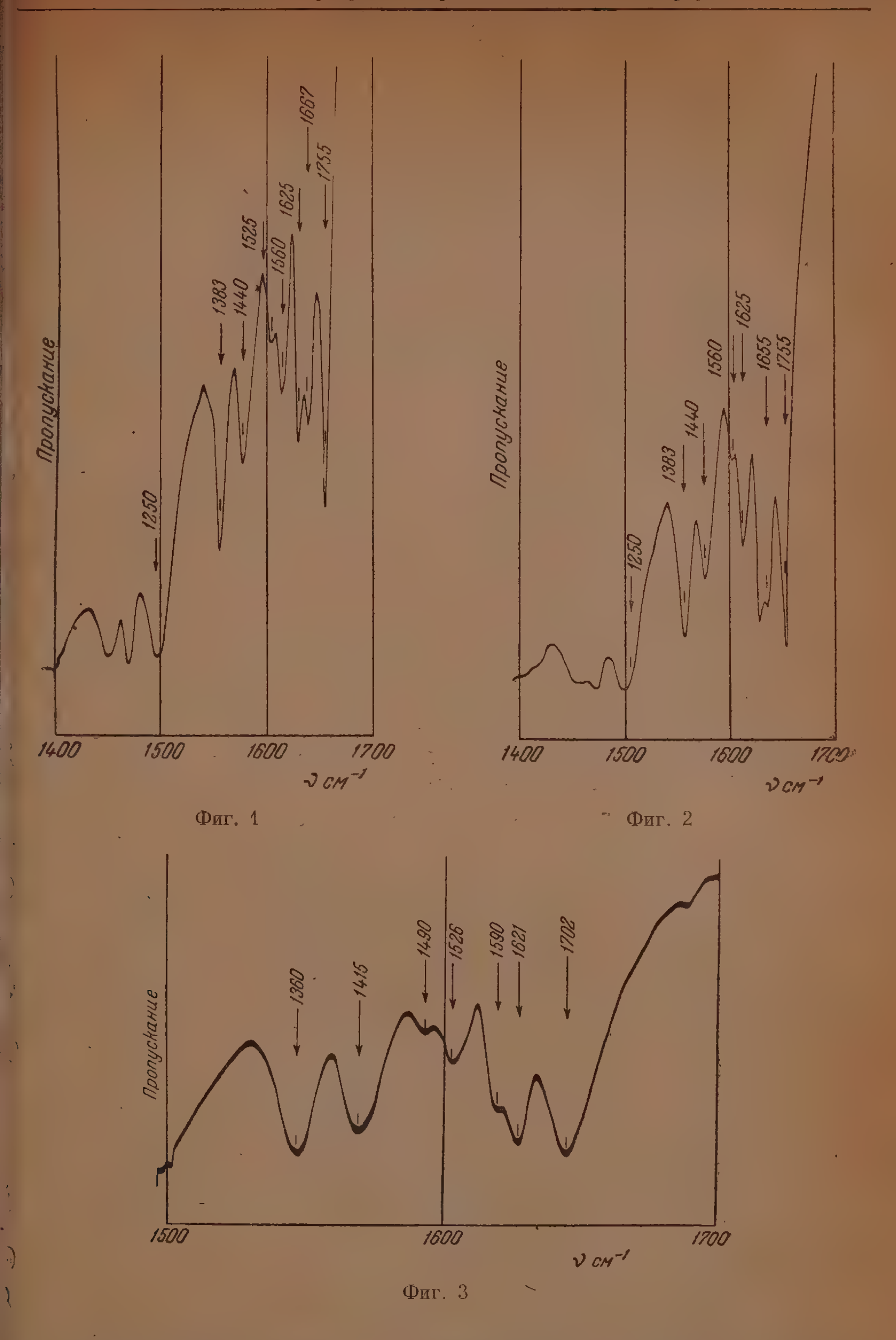
В настоящем сообщении мы имеем возможность описать дальнейшее исследование химических и физических свойств этих трех соединений. Исследование инфракрасного спектра поглощения* позволило определить геометрические конфигурации α- и β-изомеров. В спектре поглощения α-изомера (фиг. 1) найдена характерная для области C = C-связи частота колебания 1667 см$^{-1}$, а в спектре β-изомера (фиг. 2) в той же области обнаружена частота 1655 см$^{-1}$; там же найдена частота колебания 1755 см$^{-1}$, принадлежащая двойной C = O-связи карбонильной группы, которая содержится в том и другом соединениях.

Таким образом, для α-соединения найдена бо́льшая частота колебания C = C-связи по сравнению с частотой колебания в той же области, найденной для β-изомера. Обычно более симметрично построенные транс-соединения обладают большей частотой колебания C = C-связи [2]. На этом основании мы приписываем α-изомеру транс-конфигурацию, а β-изомеру — цис-строение. Это отнесение конфигураций согласуется и с тем фактом, что α-изомер обладает меньшей растворимостью в органических растворителях и плавится выше, чем β-изомер, что свойственно в большинстве случаев транс-изомерам.

Этим же методом установлены конфигурации симметричных стереоизомеров ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути. Стереоизомер, полученный из α-изомера, имеет частоту колебания C = C-связи 1621 см$^{-1}$ (фиг. 3), а ее стереоизомер, полученный из β-изомера, имеет частоту колебания

---

* По нашей просьбе инфракрасный спектр поглощения измерен Д. Н. Шигориным, за что мы выражаем ему свою признательность.



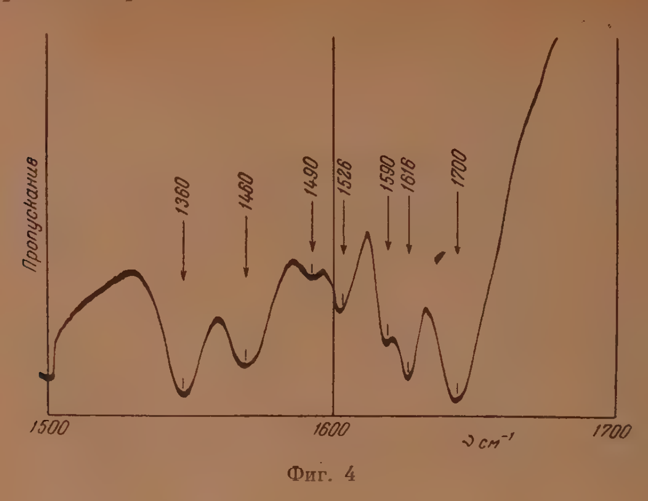
Фиг. 1

Фиг. 2

Фиг. 3

С = С-связи 1616 см$^{-1}$ (фиг. 4). На основе этого различия частот стереоизомер ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути с т. пл. 114° мы считаем имеющим транс-транс-конфигурацию, а другой стереоизомер — цис-цис-строение. Отсутствие третьего стереоизомера, обладающего цис-транс-конфигурацией, доказывается реакцией транс-транс-изомера с сулемой, которая приводит только к чистой хлористой транс-1-метил-2-ацетокси-

1-пропен-1-ил-ртути, и реакцией цис-соединения с тем же реагентом, дающей только хлористую цис-1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртуть, без примеси транс-изомера.



Фиг. 4

Ранее было показано [1], что α-, β- и γ-изомеры легко симметризуются в соответствующие полно замещенные ртутноорганические соединения. Все эти три симметричные соединения: цис-цис-, транс-транс- и их структурный изомер легко реагируют с треххлористым таллием в эфирной среде, образуя соответствующие двузамещенные таллийорганические соединения по уравнению:

$$2\left[\begin{matrix} CH_3 & \\ & C=C \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix}\right]_2 Hg + TlCl_3 \rightarrow \left[\begin{matrix} CH_3 & \\ & C=C \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix}\right]_2 TlCl + \begin{matrix} CH_3 & & HgCl \\ & C=C & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix} \qquad (1)$$

т. пл. 114° — т. пл. 166° — т. пл. 140°

$$2\left[\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C=C & \\ H_3COCO & & \end{matrix}\right]_2 Hg + TlCl_3 \rightarrow \left[\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C=C & \\ H_3COCO & & \end{matrix}\right]_2 TlCl + \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C=C & \\ H_3COCO & & HgCl \end{matrix} \qquad (2)$$

т. пл. 101° — т. пл. 156° — т. пл. 95°

$$2\left[\begin{matrix} CH_2=C-CH-CH_3 \\ H_3COCO \end{matrix}\right]_2 Hg + TlCl_3 \rightarrow$$

т. пл. 130°

$$\rightarrow \left[\begin{matrix} CH_2=C-CH-CH_3 \\ H_3COCO \end{matrix}\right]_2 TlCl + \begin{matrix} CH_2=C-CH-CH_3 \\ H_3COCO \quad HgCl \end{matrix} \qquad (3)$$

т. пл. 195° — т. пл. 130°

Полученные в реакциях (1), (2) и (3) таллийорганические соединения представляют собой белые кристаллы, плавящиеся соответственно при 166, 156 и 195°; они растворимы в спирте, ацетоне, горячей воде, не растворимы в бензоле и эфире. В каждой отдельной реакции, наряду с двузамещенными таллийорганическими соединениями, образуются соответственно α-, β- или γ-ртутноорганические соединения.

При исследовании этой реакции было наблюдено различие реакционной способности стереоизомеров ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)-ртути с треххлористым таллием. Это различие выражается в большей ре-

акционной способности транс-транс-изомера с $TlCl_3$ по сравнению с цис-цис-изомером, полученным из β-соединения. Реакция (I) течет мгновенно с выделением тепла, при этом выделяется продукт реакции в виде белого кристаллического осадка; она заканчивается полностью спустя 10 мин. от ее начала. Реакция (II) течет более вяло без разогревания, и для ее завершения требуется 40 мин. Таким образом, мы имеем новое наблюдение различия в скорости течения реакции ртутноорганических цис- и транс-изомеров [3]. Это различие мы объясняем более полным проявлением σ-сопряжения в соединениях с транс-расположением металла и анионоидной группы [4].

Высокоплавкий хлористый ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)таллий реагирует с металлической ртутью в среде ацетона и дает исходную транс-транс-ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртуть, плавящуюся при 114°:

$$\left[\begin{matrix} CH_3 & & \\ & C=C & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix}\right]_2 TlCl + Hg \rightarrow \left[\begin{matrix} CH_3 & & \\ & C=C & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix}\right]_2 Hg + TlCl$$

Аналогично реагирует с металлической ртутью и низкоплавкое таллийорганическое соединение (т. пл. 156°), образуя единственную цис-цис-ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртуть (т. пл. 101°).

Далее мы имеем возможность описать реакцию образования монозамещённого таллийорганического соединения типа $RTlCl_2$, исходя из двузамещенных соединений ртути и $TlCl_3$. Реакция транс-транс-ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути с $TlCl_3$ в молярных отношениях (1 : 2) течет по уравнению:

$$\left[\begin{matrix} CH_3 & & \\ & C=C & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix}\right]_2 Hg + 2TlCl_3 \rightarrow 2 \begin{matrix} CH_3 & & TlCl_2 \\ & C=C & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix} + HgCl_2$$

и приводит к двухлористому 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-таллию. Это — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в спирте, ацетоне, горячей воде, не растворимое в бензоле и эфире, при 141° разлагается, не плавясь. В качестве второго продукта реакции обнаружена сулема, выделенная в виде сернистой ртути. Следовательно, в этом случае оба органических остатка переходят от атома ртути к атому таллия в отличие от реакции, текущей с образованием R_2TlCl, где вторым компонентом является несимметричное ртутноорганическое соединение. Совершенно аналогично реагирует и цис-цис-изомер с $TlCl_3$ и дает двухлористый 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-таллий, разлагающийся при 135°, не плавясь. И в этом случае замечено различие в скорости течения реакции. Транс-транс-изомер и здесь реагирует более быстро.

Описанное исследование геометрической изомерии представлено на схемах:

СХЕМА 1

$$\begin{matrix} CH_3 & & HgCl \\ & C=C & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix} \underset{HgCl_2}{\overset{NH_3}{\rightleftarrows}} \left[\begin{matrix} CH_3 & & \\ & C=C & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix}\right]_2 Hg \underset{Hg}{\overset{TlCl_3}{\rightleftarrows}} \left[\begin{matrix} CH_3 & & \\ & C=C & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{matrix}\right]_2 TlCl$$

СХЕМА 2

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C=C & \\ H_3COCO & & HgCl \end{matrix} \underset{HgCl_2}{\overset{NH_3}{\rightleftarrows}} \left[\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C=C & \\ H_3COCO & & \end{matrix}\right]_2 Hg \underset{Hg}{\overset{TlCl_3}{\rightleftarrows}} \left[\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & C=C & \\ H_3COCO & & \end{matrix}\right]_2 TlCl$$

Конфигурации стереоизомеров хлористой 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртути и ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути известны. Следовательно, реакции симметризации и обратные им десимметризации текут с сохранением геометрической конфигурации 1,2-диметил-2-ацетоксивинильного остатка.

Реакция обмена ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил) ртути с $TlCl_3$ приводит к чистому таллийорганическому соединению, плавящемуся при 166°, а оно реагирует с металлической ртутью, очевидно, гомолитически и дает чистое исходное транс-транс-ртутноорганическое соединение. Следовательно, можно допустить либо постоянное сохранение конфигурации

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C=C & \\ & | \quad \diagdown & \\ H_3COCO & & CH_3 \end{array}$$

-группы в перечисленных реакциях, либо каждый раз полное их обращение и как раз столько раз, сколько необходимо для возвращения к исходной конфигурации. Последнее, очевидно, мало вероятно. Аналогичным путем можно показать, что реакции, изображенные на схеме 2 для цис-веществ, текут с сохранением конфигурации

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C=C & \\ & | \quad \diagdown & \\ H_3COCO & & \end{array}$$

-остатка.

Таким образом, это исследование стереоизомеров металлоорганических соединений этиленового ряда явилось новым подтверждением высказанного нами правила о сохранении геометрической конфигурации в реакциях электрофильного и радикального замещения [5].

В этом сообщении мы приводим также часть экспериментальной работы, которая была обсуждена ранее [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез хлористой транс-1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртути

К охлажденному до —18° раствору 7 г (0,02 мол.) уксуснокислой ртути в 25 мл ледяной уксусной кислоты прилито 1,2 г (0,02 мол.) диметилацетилена (т. кип. 280), охлажденного смесью льда с солью. Реакционная масса в запаянной стеклянной ампуле оставлена стоять при комнатной температуре. Через 24 часа охлажденная смесью льда с солью ампула вскрыта. Осадок одновалентной уксуснокислой ртути отделен; высушенный он весил 0,20 г (3,5% от теорет.). Фильтрат обработан насыщенным водным раствором хлористого калия. Выпавший осадок отделен и перекристаллизован из четыреххлористого углерода. При комнатной температуре выделены кристаллы, плавящиеся при 140°. Выход 5,4 г (70% от теорет.)

Найдено %: C 20,61; 20,55; H 2,59; 2,64; Hg 57,74
$C_6H_9O_2HgCl$. Вычислено %: C 20,62; H 2,59; Hg 57,46

При охлаждении фильтрата выделено 0,4 г (5% от теорет.) вещества с т. пл. 95—96°. Из уксуснокислого фильтрата выделен 1 г (19% от теорет.) сернистой ртути.

Если обработать фильтрат насыщенным водным раствором бромистого натрия, то можно получить соответствующий бромид с т. пл. 162—163°. Выход 65% от теорет.

Найдено %: C 18,48; 18,36; H 2,32; 2,36; Br 20,51; 20,46; Hg 50,86; 50,76
$C_6H_9O_2HgBr$. Вычислено %: C 18,29; H 2,28; Br 20,31; Hg 50,91

Кроме того, можно выделить соединение с т. пл. 105° с выходом в 10% от теорет.

Найдено %: C 17,72; 17,60; H 2,53; 2,31
$C_6H_9O_2HgBr$. Вычислено %: C 18,29; H 2,28

Синтез хлористой цис-1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртути

То же количество исходных продуктов после 24-часового стояния нагреты при 56° в течение двух часов. Выделено одновалентной уксуснокислой ртути 0,3 г, что соответствует 4,5% от теории. Фильтрат обработан аналогично предыдущему опыту. Выделенный при этом осадок перекристаллизован из смеси лигроина с бензолом (2 : 1). Выпавшие при этом кристаллы отфильтрованы. Дважды перекристаллизованные, они плавились при 140°. Выход 0,4 г (4,4% от теорет.). Из частично упаренного фильтрата дополнительно выделены кристаллы в виде игл. Перекристаллизованные из лигроина (110—130°), они плавились при 95—96°. Дальнейшая перекристаллизация температуры плавления не изменила. Выход 3,66 г, что соответствует 40,4% от теорет.

Найдено %: C 20,65; 20,83; H 2,66; 2,73; Hg 57,28
$C_6H_9O_2HgCl$. Вычислено %: C 20,62; H 2,59; Hg 57,46

Из уксуснокислого раствора отогнана фракция с т. кип. 95—110°, которая при взаимодействии с 0,5 *г* *p*-нитрофенилгидразина дала оранжевый кристаллический продукт с т. пл. 125°. Перекристаллизованный из спирта, он плавился при 126—127°. Смешанная проба с заведомо синтезированным *p*-нитрофенилгидразоном метилэтилкетона депрессии температуры плавления не дала. Из остатка в перегонной колбе выделено 2,26 г сернистой ртути, что соответствует 37,6% от взятой в реакцию уксуснокислой ртути.

Получение хлористой 1-метил-2-ацетокси-2-пропен-1-ил-ртути

К охлажденному до —18° раствору 13 г (0,04 мол.) уксуснокислой ртути в 39 мл ледяной уксусной кислоты прибавлено 2,2 г (0,04 мол.) диметилацетилена. В запаянной ампуле продукты реакции нагреты при 76° в течение 2,5 час. Выделение продуктов реакции проведено в условиях, аналогичных вышеописанным опытам. Выделено одновалентной уксуснокислой ртути 1 г (9,5% от теорет.). После двукратной перекристаллизации хлорида выделен продукт с т. пл. 130°. Выход 2,4 г, что составляет 17% от теорет.

Найдено %: C 20,44; 20,61; H 2,63; 2,72; Hg 57,30
$C_6H_9O_2HgCl$. Вычислено %: C 20,62; H 2,59; Hg 57,46

Из уксуснокислого фильтрата получено 3,45 г (40,5% от теорет.) *p*-нитрофенилгидразона метилэтилкетона (т. пл. 127°). Смешанная проба с заведомо синтезированным *p*-нитрофенилгидразоном метилэтилкетона депрессии температуры плавления не дала. Из остатка в перегонной колбе выделено 2,7 г HgS (28% от взятой в реакцию уксуснокислой ртути). Выделен и соответствующий бромид с т. пл. 127—128°.

Найдено %: C 18,50; 18,69; H 2,43; 2,54; Br 20,41; 20,31; Hg 50,83; 50,79
$C_6H_9O_2HgBr$. Вычислено %: C 18,29; H 2,28; Br 20,31; Hg 50,98

Озонирование хлористой 1-метил-2-ацетокси-2-пропен-1-ил-ртути

10 г хлористой 1-метил-2-ацетокси-2-пропен-1-ил-ртути (т. пл. 130°) в 40 мл сухого хлороформа озонировались в течение 6 час. озонированным кислородом со скоростью 4л/час (концентрация озона 6%). Выпавший при этом белый кристаллический осадок до разложения озонида водой дает с 15%-ным водным раствором едкого кали характерный желтый осадок гидрата окиси ртути. Озонид вместе с осадком разложен 50 мл воды при

нагревании на водяной бане при 60° в течение 6 час. Кристаллический осадок отделен, промыт и высушен.

Найдено %: Hg 84,79
Hg_2Cl_2. Вычислено %: Hg 84,96

Фильтрат тщательно нейтрализован содой. Хлороформенный слой отделен, водный слой экстрагирован эфиром. Эфирная и хлороформенная вытяжки соединены, высушены поташом и перенесены в кристаллизатор. После испарения растворителя в кристаллизаторе продуктов реакции не обнаружено. В водном растворе солей органических кислот каломельным методом доказано присутствие муравьиной кислоты. Основная часть водного раствора упарена на водяной бане досуха. В небольшой порции остатка какодильным методом доказано наличие уксусной кислоты. Другая часть остатка обработана 10%-ным раствором соляной кислоты. Органические кислоты экстрагированы эфиром. Из экстракта, высушенного сульфатом натрия, отогнан эфир. Из остатка, подкисленного разбавленной серной кислотой, отделены перегонкой с водяным паром летучие кислоты (муравьиная и уксусная), а молочная кислота осталась в перегонной колбе.

Дестиллат нейтрализован содой и нагрет с водным раствором сулемы. Выпавший блестящий осадок — каломель—отделен, раствор упарен досуха на водяной бане, а остаток подкислен 10%-ным раствором соляной кислоты и экстрагирован эфиром. 1 г жидкости, оставшейся после удаления эфира, нагрет с 1,1 г хлористого тионила на масляной бане при 100—120° в течение получаса. К смеси осторожно прибавлено 1,7 г *p*-толуидина и нагревание продолжалось при 120—130° в течение часа. Полученный жидкий продукт закристаллизовывался после суточного стояния в эксикаторе над серной кислотой. Дважды перекристаллизованное из спирта вещество плавилось при 152°. Смешанная проба с *p*-ацетотолуидидом, приготовленным тем же способом, депрессии температуры плавления не дала. Остаток после отгонки летучих кислот отфильтрован, раствор упарен на водяной бане. Сиропообразный остаток подкислен разбавленной серной кислотой и многократно экстрагирован эфиром. Из экстракта отогнан эфир, а к жидкому остатку (0,3 г) прибавлено 0,25 г *p*-толуидина и смесь нагрета при 130—140° на масляной бане в течение 2 час. Образовавшийся жидкий продукт закристаллизовался при охлаждении. После двух перекристаллизаций из воды получено 0,05 г *p*-толуидида молочной кислоты в виде белоснежных шелковистых пластинок с т. пл. 100,5—101,5°. Смешанная проба с заведомо приготовленным *p*-толуидидом молочной кислоты (т. пл. 101—102°) депрессии не дала.

Озонирование хлористой цис- и транс-1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртути

Озонирование 7 г хлористой 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртути (т. пл. 140°), разложение озонида и выделение продуктов реакции проведено в условиях предыдущего опыта. Хлороформенная и эфирная вытяжки нейтральных продуктов не содержали. В водном растворе солей органических кислот муравьиной кислоты не найдено.

Водный раствор досуха упарен на водяной бане. В небольшой части сухого остатка какодильной пробой с мышьяковистым ангидридом была обнаружена уксусная кислота. Кроме того, для доказательства уксусной кислоты был получен ее *p*-толуидид, плавящийся при 152°. Смешанная проба с заведомо синтезированным *p*-ацетотолуидидом депрессии температуры плавления не дала.

Озонирование хлористой 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртути (т. пл. 95—96°) и последующее разложение озонида и доказательство выделившихся продуктов реакции проведены аналогично предыдущим опытам.

в продуктах реакции после разложения озонида найдена только одна уксусная кислота, доказанная какодильной пробой, и получен ее кристаллический *p*-толуидид, плавящийся при 152°. Смешанная проба с заведомо приготовленным *p*-толуидидом уксусной кислоты депрессии температуры плавления не дала.

Взаимодействие ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути (т. пл. 113°) с треххлористым таллием

К раствору 0,5 г (0,001 мол.) ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)-ртути, плавящейся при 113° в 10 мл абсолютного эфира при комнатной температуре, прилит раствор 0,18 г (0,0005 мол.) треххлористого таллия в 5 мл абсолютного эфира. При этом наблюдалось легкое разогревание и мгновенное выделение белого кристаллического осадка. Кристаллический осадок отделен и трижды промыт горячим бензолом. После перекристаллизации из водного спирта этот осадок плавился при 165—166° с разложением. Дальнейшая перекристаллизация температуры плавления не изменила. Выход 0,26 г, или 96% от теорет. Вещество растворимо в ацетоне, спирте, в горячей воде, не растворимо в эфире, бензоле и петролейном эфире.

Эфирный и бензольный фильтраты упарены в вакууме, сухой остаток, дважды перекристаллизованный из смеси петролейного эфира (т. кип. 80—110°) с бензолом (2 : 1), плавился при 139—140°. Вес 0,38 г (95% от теорет.). Смешанная проба с заведомо приготовленной хлористой 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртутью депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: C 30,84; 30,94; H 3,84; 3,75; Cl 7,71; 7,69
$C_{12}H_{18}O_4TlCl$. Вычислено %: C 30,84; H 3,86; Cl 7,62

Получение хлористого ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)таллия с т. пл. 156°

К раствору 0,5 г (0,001 мол.) ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)-ртути (т. пл. 101—102°) в 30 мл абсолютного эфира прилит раствор 0,18 г (0,0005 мол.) треххлористого таллия в 5 мл абсолютного эфира. В этом случае кристаллический осадок начал выпадать спустя 10 мин. после сливания эфирных растворов. На этот раз в эфирном растворе треххлористый таллий не обнаружен только после 40-минутного стояния.

Разделение продуктов реакции проведено аналогично предыдущему опыту. Осадок, промытый бензолом и дважды перекристаллизованный из спирта, плавился при 155—156° с разложением. Дальнейшая перекристаллизация температуры плавления не изменила. Выход 0,26 г, или 96,7% от теорет.

Найдено %: C 30,77; 30,53; H 3,96; 4,00; Cl 7,97; 7,77
$C_{12}H_{18}O_4TlCl$. Вычислено %: C 30,84; H 3,86; Cl 7,62

Из эфирного и бензольного растворов выделено 0,39 г (98% от теорет.) продукта с т. пл. 90—95°, который после перекристаллизации из петролейного эфира плавился при 94—96°. Смешанная проба с заведомо полученной хлористой 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртутью (т. пл. 95°) депрессии температуры плавления не дала.

Синтез хлористого ди-(1-метил-2-ацетокси-2-пропен-1-ил)таллия

Взаимодействие 0,5 г (0,001 мол.) хлористой ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути (т. пл. 130°) с 0,18 г (0,0005 мол.) треххлористого таллия в 5 мл абсолютного эфира проведено в условиях, аналогичных описанным выше. При этом сразу же выпал кристаллический осадок. Осадок, промытый бензолом, перекристаллизован из водного спирта. Вес 0,25 г (92,6% от теорет.). При нагревании в запаянном капилляре до 195° кристал-

лы чернеют и остаются не расплавленными при 300°. Полученный продукт растворяется в ацетоне, спирте, горячей воде, не растворяется в эфире, бензоле и петролейном эфире.

Найдено %: C 30,95; 30,82; H 4,12; 4,05; Cl 7,54; 7,59
$C_{12}H_{18}O_4TlCl$. Вычислено %: C 30,84; H 3,86; Cl 7,62

Из эфирного и бензольного фильтратов выделено 0,4 г (98% от теорет.) продукта с т. пл. 120—129°, который после перекристаллизации из смеси петролейного эфира с бензолом (2 : 1) плавился при 129—130°. Смешанная проба с заведомо приготовленной хлористой 1-метил-2-ацетокси 2-пропен-1-ил-ртутью депрессии температуры плавления не дала.

Взаимодействие хлористого ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)-таллия (т. пл. 166°) с металлической ртутью

В двухгорлую цилиндрическую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещено 0,25 г хлористого ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)таллия (т. пл. 166°) в 40 мл ацетона и 2,3 г металлической ртути. Реакционная масса при энергичном перемешивании нагрета до 60° в течение 10 час. Раствор отделен от хлористого таллия и непрореагировавшей металлической ртути. Фильтрат упарен досуха, остаток экстрагирован бензолом. После отгонки бензола выделены кристаллы, которые плавились при 107—111°.

Дважды перекристаллизованные из петролейного эфира (т. кип 40 - 60°), они плавились при 112—113°. Смешанная проба с заведомо приготовленной ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртутью расплавилась при 112,5—113°. Выход перекристаллизованного продукта 0,09 г или 40,9% от теорет.

Взаимодействие хлористого ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)-таллия, плавящегося при 156°, с металлической ртутью

Реакция 0,4 г хлористого ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)таллия (т. пл. 156°) с 3 г металлической ртути проведена аналогично предыдущему опыту. В результате выделено 0,18 г, или 50% от теории, белого кристаллического продукта с т. пл. 101°. Смешанная проба с заранее синтезированной ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртутью депрессии температуры плавления не дала.

Синтез двухлористого 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-таллия (температура разложения 141°)

При сливании эфирных растворов 0,5 г (0,001 мол.) ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути с т. пл. 113° и 0,72 г (0,002 мол.) треххлористого таллия тотчас выпадал белый кристаллический осадок, который через 10 мин. отфильтровывался, многократно промывался эфиром и затем перекристаллизовывался из воды. Высушенный продукт при нагревании в запаянном капилляре до 141° почернел, не плавясь; он не плавился и после повторной перекристаллизации из водного спирта (или воды). Выделено 0,85 г (93% от теорет.) двухлористого 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-таллия. Вещество растворимо в ацетоне, спирте, горячей воде, но не растворяется в эфире, бензоле.

Найдено %: C 18,65; 18,56; H 2,44; 2,47; Cl 17,59; 17,57
$C_6H_9O_2TlCl_2$. Вычислено %: C 18,53; H 2,35; Cl 18,28

От фильтрата, полученного после отделения осадка двухлористого 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-таллия, и эфирного экстракта отогнан растворитель. Сухой остаток растворен в холодной воде, подкислен разбавленной соляной кислотой и обработан сероводородом. Выпавший при

этом черный осадок сернистой ртути (Tl_2S из подкисленных водных растворов не осаждается сероводородом) отфильтрован через тигель Гуча, тщательно промыт концентрированной серной кислотой (холодной) для удаления возможной примеси Tl_2S. Осадок промыт водой, спиртом, эфиром и высушен при 110° до постоянного веса. Выход HgS 0,24 г, что соответствует 0,28 г сулемы (90% от теорет.).

Получение двухлористого 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-таллия (температура разложения 135°)

К эфирному раствору 1,5 г (0,003 мол.) ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути (т. пл. 101°) прилит эфирный раствор 2,16 г (0,006 мол.) треххлористого таллия при комнатной температуре. Выделение кристаллического осадка было замечено только через 10 мин. после соединения реагентов. После 40-минутного стояния при комнатной температуре осадок был отделен, промыт эфиром и перекристаллизован из воды. Температура разложения 135°. Выход продукта составил 80%. Повторно перекристаллизованное из спирта вещество разлагалось (не плавясь) при 135°; оно хорошо растворимо при нагревании в спирте, ацетоне, воде, плохо — в бензоле и эфире.

Найдено %: C 18,72; 18,85; H 2,48; 2,55; Cl 18,20; 18,05
$C_6H_9O_2TlCl_2$. Вычислено %: C 18,53; H 2,35; Cl 18,28

Выделение сулемы было проведено аналогично описанному выше опыту. Получено 0,78 г HgS или 0 9 г $HgCl_2$ (94% от теорет.).

ВЫВОДЫ

1. На основании исследования инфракрасного спектра поглощения α-изомеру хлористой 1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил-ртути, обладающему частотой колебания C=C-связи 1667 $см^{-1}$, приписана транс-конфигурация, а ее стереоизомеру с частотой колебания C=C-связи 1655 $см^{-1}$ приписана цис-конфигурация.

2. Ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртуть (т. пл. 114°) с частотой колебания C=C-связи 1621 $см^{-1}$ отнесена к транс-ряду, а ее стереоизомер, полученный из β-соединения, обладающий т. пл. 101° и частотой колебания C = C-связи 1616 $см^{-1}$, имеет цис-цис-конфигурации.

3. Синтезированы два новых стереоизомерных хлорида ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)таллия, исходя из стереоизомеров ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути и треххлористого таллия, и исследованы некоторые их химические свойства. Методом четных и нечетных циклов установлены их геометрические конфигурации.

4. Замечено различие скорости течения реакции стереоизомеров ди-(1-метил-2-ацетокси-1-пропен-1-ил)ртути с $TlCl_3$, показано, что транс-транс-соединение реагирует значительно быстрее, чем цис-цис-изомер.

5. Описана новая реакция прямого синтеза таллийорганических соединений типа $RTlCl_2$, исходя из симметричных ртутноорганических соединений и треххлористого таллия.

6. Реакцией симметризации получена ди-(1-метил-2-ацетокси-2-пропен-1-ил)ртуть, исследованы некоторые ее химические свойства; она реагирует с треххлористым таллием, образуя хлористый ди-(1-метил-2-ацетокси-2-пропен-1-ил)таллий.

7. Показано, что в реакциях симметризации и обратных, а также в реакциях двойного обмена с солями металлов переходы 1,2-диметил-2-ацетоксивинильной

$$\begin{array}{l} CH_3-C=C-CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad | \\ H_3COCO \end{array}$$

-группы от одного металла к другому и обратно совершаются с сохранением геометрической конфигурации. Этим

подтверждены установленные нами правила сохранения конфигурации цис- и транс-изомеров в реакциях двойного обмена с электрофильными реагентами и в гомолитических обменах.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская и А. Н. Несмеянов, ДАН 90, № 3, 383 (1953).
2. Д. Н. Шигорин, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, серия физ. 9, № 3, 228 (1945); L. Crombie, Quart. Rev. 6, 101 (1952); R. Adams, B. L. Van Duuren, J. Am. Chem. Soc. 75, 4633 (1953).
3. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов и Р. И. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 6, 583.
4. А. Н. Несмеянов, Ученые записки, вып. 132, орг. химия, изд. Моск. ун-та, 1950, стр. 11.
5. А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, ДАН 60, 67 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Л. Г. МАКАРОВА, А. Н. НЕСМЕЯНОВ

РАСПАД И ОБРАЗОВАНИЕ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 8. РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОФТОРИДА ФЕНИЛДИАЗОНИЯ В НИТРИЛАХ КИСЛОТ

В предыдущих работах нами было показано, что борофториды фенилдиазония и дифенилиодония распадаются гетеролитически. Гетеролитический характер распада борофторида фенилдиазония был доказан в реакциях ориентации замещения в бензольном ядре, в которых образующийся при разложении борофторида фенилдиазония фенилкатион вступает в метаположение к ориентантам второго рода, а также в некоторых реакциях ориентации присоединения по двойной связи. В настоящей работе изучено разложение борофторида фенилдиазония в нитрилах кислот.

Представлялось вероятным, что образующийся при разложении борофторида фенилдиазония фенилкатион должен присоединяться по месту наибольшей плотности электронов в молекуле нитрила — к азоту нитрильной группы с образованием анилидов кислот, согласно схеме:

$$RC\equiv N + C_6H_5^{+} + F^{-} \rightarrow RCF = NC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} RC(OH) = NC_6H_5 \rightleftarrows \underset{\substack{\| \\ O}}{RC} - NHC_6H_5$$

При разложении борофторида фенилдиазония в бензонитриле и других ароматических нитрилах можно было ожидать также образования *m*-циандифенила (и его гомологов) — продуктов вступления фенилкатиона в бензольное ядро в метаположение к метаориентанту — нитрильной группе.

С другой стороны, нельзя было считать исключенным, что под воздействием свободной пары электронов азота нитрильной группы диазониевая форма будет превращаться в диазоформу, как это имеет место при разложении борофторида фенилдиазония в пиридине, в присутствии иона гидроксила или в присутствии металлов:

$$C_6H_5N\equiv N: + :\ddot{O}H \rightarrow C_6H_5N\equiv N: \rightarrow C_6H_5\bar{N}=\bar{N}-$$

распад же диазоформы будет происходить гомолитически, с образованием радикала арила, в результате воздействия которого на нитрил будут образовываться, наряду с анилидом, также и другие продукты, в частности кетоны, а при разложении в ароматических нитрилах производные *p*- или *o*-циандифенила. Радикал фенил, образующийся при разложении бензолдиазогидрата, вступает в бензольное ядро в параположение к нитрильной группе, с образованием *p*-циандифенила [3].

Хэнби и Уотерс [4] при разложении хлористого фенилдиазония в ацетонитриле наблюдали образование смеси продуктов: бензола, хлорбензола, ацетофенона и до 10% ацетанилида, что истолковано ими как дока-

зательство гомолитического характера распада хлоридов арилдиазония. При разложении в пропионитриле Хэнби и Уотерсом не было обнаружено образования анилида пропионовой кислоты, найдены были только бензол и хлорбензол, никаких идентифицируемых продуктов реакции не было найдено при разложении фенилдиазонийхлорида в бензилцианиде.

При разложении в акрилонитриле хлористых арилдиазониев в водно-ацетоновом растворе в присутствии ацетата натрия и соли $Cu^{··}$ Кельш [5] получил с выходом в 30—40% продукты присоединения арила по двойной связи — нитрилы α-хлоргидрокоричных кислот, что следует рассматривать как доказательство гомолитического характера распада исследованных им диазосоединений и присоединение по двойной связи радикала арила. Присоединения арила к азоту акрилонитрила Кельшем не наблюдалось.

Мы провели разложение борофторида фенилдиазония в бензонитриле, *p*-толунитриле, *o*-толунитриле бензилцианиде, ацетонитриле, пропионитриле, акрилонитриле. При этом происходило присоединение фенила к азоту нитрильной группы и образовывались анилиды соответствующих кислот в бензонитриле, *p*-толунитриле и бензилцианиде с выходом в 40%, в *o*-толунитриле и ацетонитриле с выходом в 30%, в пропионитриле с выходом в 15% и в акрилонитриле с выходом в 10%. Ни в одном случае не наблюдалось образования кетонов. В реакциях с ароматическими нитрилами не происходило вступления фенила в ароматическое ядро — производных бифенила не образовалось. При разложении в акрилонитриле не обнаружено также идентифицируемых продуктов присоединения фенила по двойной углерод-углеродной связи. Наряду с образованием анилидов происходила также, очевидно вследствие полимеризующего действия фтористого бора, полимеризация нитрилов, и в случае бензонитрила и *p*-толунитрила были выделены их тримеры; в других случаях полимеризация проявлялась в образовании высококипящих или неперегоняющихся (акрилонитрил) смол.

Значительное повышение выхода анилидов при разложении в нитрилах борофторида фенилдиазония сравнительно с изученным Хэнби и Уотерсом разложением хлористого фенилдиазония (в случае ацетонитрила с 10 до 30%, бензилцианида от 0 до 40%, пропионитрила от 0 до 14%) отсутствие образования кетонов — продуктов действия радикалов на нитрилы, образование существенно различных продуктов при разложении в акрилонитриле и бензонитриле борофторида фенилдиазония и хлоридов арилдиазониев (акрилонитрил) и бензолдиазогидрата (бензонитрил), говорит в пользу того, что механизм исследованной нами реакции иной, чем механизм реакций Хэнби — Уотерса и Кельша и Гомберга и Бахмана, и именно он состоит в воздействии на нитрилы образующегося при гетеролитическом разложении борофторида фенилдиазония катиона фенила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение борофторида фенилдиазония в бензонитриле

Разложение проводилось в четырехгорлой, цилиндрической колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром; четвертое отверстие колбы служило для всыпания диазониевой соли. В нагретые на масляной бане до 70° 225 г (2,8 мол.) бензонитрила внесено небольшими порциями в течение 1 час. 20 мин. 150 г (1 мол.) свежеприготовленного, высушенного в эксикаторе над хлористым кальцием борофтористого фенилдиазония. Реакция идет с саморазогреванием и от первой же порции диазониевой соли температура поднялась до 80°. Поэтому дальнейшее внесение производилось без внешнего подогревания с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 80°. Реакционная смесь постепенно темнела, происходило выделение белого дыма, в холодильнике выделились расплывающиеся на воздухе кристаллы, со-

держащие фтористый бор. По окончании внесения диазония смесь нагревалась до 75° в течение 45 мин.; на следующий день смесь растворялась в эфире, отделялась от незначительного осадка неорганической соли, содержащей бор. Из эфирного раствора при промывании 10% NaOH (500 мл) выделился объемистый осадок, который отсосан. Из этого осадка кипячением с этиловым спиртом извлечено 33,4 г бензанилида; после кристаллизации из спирта температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым бензанилидом 163°; не растворившийся в спирте осадок 4,2 г после кристаллизации бензола и хлороформа плавился при 232°. Шолль и Норр [6] дают для киафенина $(C_6H_5CN)_3$ т. пл. 231—232°.

Эфирный раствор промыт водой, высушен сульфатом натрия, после отгонки эфира перегнан в вакууме.

Фр. I, т. кип. 74— 76° (12 мм); 98 г
Фр. II, т. кип. 120—167° (5 мм); 1 г
Фр. III, т. кип. 185—205° (5 мм); 30 г
Фр. IV, т. кип. 205—255° (5 мм); 13 г

Фр. I — бензонитрил; фр. III полностью закристаллизовалась; фр. IV представляет собой красное вязкое масло, при стоянии частично закристаллизовавшееся. Кристаллы отделены от масла, присоединены к фр. III и перекристаллизованы. После кристаллизации из этилового спирта, ацетона или бензола температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым бензанилидом 163°. Всего получено бензанилида 61 г, или 39% от теорет.

Найдено %: C 78,94; 79,14; H 5,66; 5,52
$C_{13}H_{11}ON$. Вычислено %: C 79,16; H 5,61

Из маточных растворов от кристаллизации бензанилида отогнан растворитель, остаток кипятился в течение трех дней с конц. HCl. Солянокислый раствор перегнан с паром. Часть дестиллата извлечена эфиром, эфир отогнан, остаток возогнан, температура плавления и смешанная температура плавления с бензойной кислотой 121°. Большая часть отгона подщелочена и вновь перегнана с паром, второй отгон извлечен эфиром; после сушки и отгонки эфира осталась незначительная мазь, которая с 2,4-динитрофенилгидразином осадка не образует.

Разложение в *p*-толунитриле

В нагретые до 70° на масляной бане 143 г (1,7 мол.) *p*-толунитрила внесено небольшими порциями в течение 1 час. 15 мин. 137 г (1 мол.) боpофторида фенилдиазония. Реакция идет с саморазогреванием и разложение без внешнего подогревания ведут при 75—76°. По окончании внесения диазония смесь перемешивалась в течение часа при нагревании на масляной бане до 70—75°. На следующий день вся густая темная масса растворена в эфире, промыта 10%-ным NaOH, при этом образовался осадок, который вместе с эфирным слоем промыт водой, эфир отогнан; от остатка отогнан в вакууме *p*-толунитрил. Полутвердый остаток перегнан в вакууме, т. кип. 188—248°. Остаток полностью закристаллизовался во время перегонки. При перекристаллизации его из этилового спирта осталось 5,7 г не растворимого в спирте осадка, после кристаллизации из бензола и хлороформа плавящегося при 280—281° (Френсис, Девис [7] для 2,4,6-три-*p*-толил-1,3,5-триазина дают т. пл. 278°).

Найдено %: C 81,98; 82,38; H 5,99; 6,02
$C_{24}H_{21}N_3$. Вычислено %: C 82,05; H 5,98

Из этилового спирта получено 57,8 г вещества с температурой плавления и смешанной температурой плавления с заведомым анилидом *p*-толуиловой кислоты 142°. Выход 40,5% от теорет.

Разложение в *o*-толунитриле

В нагретые до 70° 125 г (1,7 мол) *o*-толунитрила внесено в течение $1^1/_2$ час. 120 г (1 мол.) фенилдиазонийборофторида. Температура поддерживалась теплотой реакции при 70—72°. По окончании внесения фенилдиазонийборофторида все перемешивалось при этой же температуре в течение $1^1/_2$ час. На следующий день темная реакционная масса растворена в эфире, промыта 10%-ным NaOH, водой; после отгонки эфира и воды перегнана в вакууме.

Фр. I, т. кип. 65—74° (5 мм)
Фр. II, т. кип. 200—220° (5 мм); 31,14 г
Фр. III, т. кип. 212—268° (5 мм); 12,3 г

Фр. I представляет собой *o*-толунитрил; фр. II закристаллизовалась; фр. III— под конец гонится вязкое некристаллизующееся масло. Из соединенных фр. II и III после кристаллизации из этилового спирта получено 40 г вещества с т. пл. 125° (температура плавления анилида *o*-толуиловой кислоты 125° [8]). Выход 30,3% от теорет.

Разложение в бензилцианиде

В нагретые до 70° 200 г (2,7 мол.) бензилцианида внесено в течение 1 час. 15 мин. 120 г (1 мол.) фенилдиазонийборофторида. Разложение велось без внешнего подогревания при 68—72°. По окончании внесения диазония смесь нагревалась в течение 1 часа при 70°. На следующий день все темное масло растворено в эфире, при этом осталось немного не растворимой в эфире оранжево-красной смолы. Эфирный раствор промыт 10%-ным NaOH, водой, высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира и *o*-толунитрила (т. кип. 105—109° при 12 мм) при перегонке в вакууме получена фр. I 200—240° при 5 мм, 42 г; фр. II 242—295° при 5 мм, 16,3 г.

Фр. I полностью закристаллизовалась; фр. II представляет собой частично закристаллизовывающееся темнокрасное масло. Кристаллы из фр. II отделены от масла, соединены с фр. I и перекристаллизованы из этилового спирта: вес 49 г. После кристаллизации из бензола т. пл. 116°; температура плавления анилида фенилуксусной кислоты 116° [9]; выход 39%.

Испытание на кетон, аналогичное тому, которое проводилось в опыте с бензонитрилом, также дало отрицательный результат.

Разложение в ацетонитриле

В нагретые до 72° 151 г (7,3 мол.) ацетонитрила внесено в течение получаса 96 г (1 мол.) борофторида фенилдиазония. Разложение происходило с энергичным вспениванием и слабым выделением белого дыма, температура поддерживалась без внешнего подогревания при 72°. По окончании внесения борофторида фенилдиазония все перемешивалось при подогревании до 72—76° в течение 1 часа, затем растворялось в эфире, промывалось 10%-ным NaOH, водой, высушивалось Na_2SO_4. После отгонки эфира и избытка ацетонитрила осталось 27 г масла, закристаллизовавшегося при охлаждении. При перегонке в вакууме выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 150—175° (7 мм); 20 г
Фр. II, т. кип. 240—265° (7 мм); 1,82 г

В колбе остался небольшой черный смолистый остаток. Фр. I полностью закристаллизовалась. После кристаллизации из воды получено 16,3 г белых листочков, температура плавления и смешанная температура плавления с ацетанилидом 114°. Фр. II представляет собой вязкую, красную массу, выделившую при стоянии небольшое количество ацетанилида.

Из щелочных промывных вод после подкисления извлечено эфиром дополнительно 3,35 г ацетанилида с т. пл. 114°. Общий выход ацетанилида 19,7 г, т. е. 29%. Фр. II и маточники от кристаллизаций ацетанилида исследовались на присутствие кетона, как в опыте с бензонитрилом. С 2,4-динитрофенилгидразином осадка не образовалось.

Разложение в пропионитриле

В нагретые до 68° 35 г (3 мол.) пропионитрила внесено небольшими порциями 43 г (1 мол.) борофторида фенилдиазония. От первой же порции диазония температура поднялась до 78°, дальнейшее внесение производилось при 70—75°. По внесении всего диазония все перемешивалось в течение 1 часа при 75°; на следующий день растворено в эфире, промыто 10%-ным NaOH, водой, высушено сульфатом натрия. После отгонки эфира и избытка пропионитрила перегнано в вакууме.

Фр. I, т. кип. 65— 90° (6 мм); 0,83 г
Фр. II, т. кип. 90—150° (6 мм); несколько капель
Фр. III, т. кип. 150—155° (6 мм); 5,64 г

Фр. III полностью закристаллизовалась. После кристаллизации из бензола т. пл. 105° (температура плавления анилида пропионовой кислоты 105° [10]). Выход 5,08 г, т. е. 15% от теорет.

Разложение в акрилонитриле

В нагреваемые до 70° 80 г (4 мол.) акрилонитрила внесено небольшими порциями в течение 1 час. 73 г (1 мол.) фенилдиазонийборофторида. Под конец образуется осадок смолы и происходит сильное вспенивание реакционной массы. По окончании внесения все перемешивалось при этой же температуре 15 мин. Реакционная масса представляет собой масло и комок красной смолы. Масло извлечено эфиром, смола промыта эфиром, соединенные эфирные растворы промыты 10%-ным NaOH, водой, высушены сульфатом натрия. После отгонки эфира осталось постепенно закристаллизовывающееся масло, которое перегнано из саблеобразной колбы; т. кип. 145—150° при 3 мм, 5,9 г. Остаток в колбе — темнокоричневый пек. Перегнанное масло быстро закристаллизовалось. После кристаллизации из ацетона т. пл. 105° (температура плавления анилида акриловой кислоты 104—105° [1]); выход 10,7%.

ВЫВОДЫ

1. При разложении фенилдиазонийборофторида в нитрилах (бензонитриле, *p*- и *o*-толунитриле, бензилцианиде, ацетонитриле, пропионитриле, акрилонитриле) получены с выходами до 40% анилиды соответствующих кислот.
2. Этой реакцией подтверждается гетеролитический характер распада фенилдиазонийборофторида.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 213.
2. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Уч. зап. МГУ **132**, 7, 109 (1950).
3. Gomberg, Bachmann, J. Am. Soc. **46**, 2339 (1924).
4. W. E. Hanby, W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1939**, 1792.
5. C. F. Koelsch, J. Am. Chem. Soc. **65**, 57 (1943), W. H. Brumaer, H. Perger M. **79**, 187, (1948).
6. Scholl, Nörr, Ber. **33**, 1054 (1900).
7. Francis, Davis, J. Chem. Soc. **85**, 263 (1904).
8. Smith, Ber. **24**, 4047 (1821).
9. Staudinger, Ber. **44**, 537 (1911).
10. Derick, Bornmann, J. Am. Chem. Soc. **35**, 1284 (1913).
11. Ch. Mouren, Bull. (3) **9**, 421 (1893); Ann. (7) **2**, 180 (1894).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

М. И. КАБАЧНИК и Т. Я. МЕДВЕДЬ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА α-АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ α-АМИНОАЛКИЛФЕНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

В предыдущих сообщениях [1] мы показали, что диалкилфосфиты реагируют с альдегидами или кетонами и аммиаком с образованием эфиров α-аминоалкилфосфиновых кислот:

$$R'R''C{=}O + NH_3 + H(O{=})P(OR)_2 \longrightarrow R'R''C(NH_2)PO(OR)_2 + H_2O\ .$$

Механизм этой реакции трактовался нами как результат предварительной ионизации диалкилфосфита, протекающей под влиянием аммиака с перенесением реакционного центра и образованием фосфитаниона с трехвалентным атомом фосфора

$$\ddot{N}H_3 + H(O{=})P(OR)_2 \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_4 + \bar{O}{-}\ddot{P}(OR)_2$$

затем присоединения фосфитаниона к карбонильному соединению:

$$R'R''C{=}O + \overset{+}{N}H_4\,\bar{O}{-}\ddot{P}(OR)_2 \longrightarrow R'R''C(\bar{O})-P(OR)_2{=}O + \overset{+}{N}H_4 \rightleftharpoons R'R''C(OH)PO(OR)_2 + NH_3$$

и последующего замещения оксигруппы на аминогруппу:

$$R'R''C(OH)PO(OR)_2 + NH_3 \longrightarrow R'R''C(\overset{+}{N}H_3)PO(OR)_2 + O\bar{H} \rightleftharpoons R'R''C(NH_2)PO(OR)_2 + H_2O$$

Мы высказали тогда предположение, что к такого типа реакциям должны быть способны аммониевые соли всех кислот, способных к диадной или триадной таутомерии [2]. К кислотам такого типа, например, относятся диалкилтиофосфиты [3]. Поэтому эти вещества, как удалось показать в нашей лаборатории [4], реагируют с карбонильными соединениями и аммиаком с образованием соответствующих эфиров аминоалкилтиофосфиновых кислот.

$$R'R''C{=}O + NH_3 + H(S{=})P(OR)_2 \longrightarrow R'R''C(NH_2)PS(OR)_2 + H_2O$$

К тому же типу веществ относятся кислые эфиры арил- (или алкил)-фосфинистых кислот:

$$R - POH\,(OR) \quad \text{или} \quad C_6H_5 - POH\,(OR).$$

Эти вещества способны к образованию металлических производных, которые реагируют с галоидными алкилами по типу реакции Михаэлиса и Бекера [5]:

$$R'(RO)P(=O)H \xrightarrow{RONa} R'(RO)P - ONa \xrightarrow{R''J} R'R''P(=O)OR$$

Под влиянием щелочных катализаторов они присоединяются к активированной двойной связи, например, акрилового эфира [6]:

$$R'(RO)P(=O)H + CH_2 = CH - COOR \xrightarrow{RONa} R'(RO)P(=O)CH_2CH_2COOR$$

присоединяются также к карбонильным соединениям с образованием α-оксиалкилалкилфосфиновых кислот:

$$R'(RO)P(=O)H + O = C(R'')R''' \xrightarrow{RONa} R'(RO)P(=O)C\,(OH)\,R''R'''$$

ı обладают всеми другими свойствами диаднотаутомерных веществ:

$$R(RO)P(=O)H \rightleftarrows R'(RO)P - OH.$$

Поэтому были все основания ожидать, что кислые эфиры фенилфосфинистой кислоты должны вступать в реакцию с карбонильными соединениями и аммиаком с образованием соответствующих эфиров аминоалкилфенилфосфиновых кислот:

$$R'R''C = O + NH_3 + H(C_6H_5)P(=O)OR \longrightarrow R'R''C(NH_2)PO\,(OR)\,C_6H_5 + H_2O.$$

Действительно, при нагревании ацетона, этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и спиртового раствора аммиака в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 3 час. протекает реакция по написанной выше схеме и продуктом ее, несомненно, является этиловый эфир аминоизопропилфенилфосфиновой кислоты. Однако, если от реакционной смеси отогнать спирт и затем (в вакууме) исходный фенилфосфинит, то

$$(CH_3)_2C(\overset{+}{N}H_3)PO\,(O^-)\,C_6H_5 \quad (I) \qquad (CH_3)_2C(NH_2 \cdot HCl)PO\,(OC_2H_5)\,C_6H_5 \quad (II)$$

упомянутого эфира удается выделить лишь незначительное количество (в виде хлоргидрата II). Основным выделяемым продуктом является кислота (I) (внутренняя соль).

Та же свободная кислота получается, если вместо этилового эфира фенилфосфинистой кислоты взять бутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты. Уменьшение времени нагревания приводит лишь к незначительному увеличению выхода эфира. Можно полагать, что образовавшийся в реакции эфир разлагается при нагревании:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad NH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3 \quad PO(OC_2H_5)C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad NH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3 \quad PO(OH)C_6H_5 \end{array} + C_2H_4$$

Кроме того, снижение выхода эфира объясняется также частичным омылением исходного фосфинистого эфира.

Действительно, в продуктах реакции всегда обнаруживается аммониевая соль свободной фенилфосфинистой кислоты (III), образующаяся в результате омыления исходного эфира:

$$\begin{array}{c} H \quad C_6H_5 \\ \diagdown\ \diagup \\ P \\ /\!/\ \diagdown \\ O \quad OC_2H_5 \end{array} + H_2O + NH_3 \longrightarrow \begin{array}{c} H \quad C_6H_5 \\ \diagdown\ \diagup \\ P \\ /\!/\ \diagdown \\ O \quad ONH_4 \\ \text{(III)} \end{array} + C_2H_5OH$$

Если реакцию ацетона, этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и спиртового аммиака проводить не при 100°, а при 150°, то главным продуктом реакции является эта аммониевая соль фенилфосфинистой кислоты (III).

При проведении реакции с метилэтилкетоном при нагревании на кипящей водяной бане в течение 6 час. главным продуктом реакции является этиловый эфир α-амино-втор.-бутилфенилфосфиновой кислоты, выделенный нами в виде хлоргидрата (IV);

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad NH_2\cdot HCl \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3 \quad PO(OC_2H_5)C_6H_5 \\ \text{(IV)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_2H_5 \quad \overset{+}{N}H_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3 \quad PO(\overline{O})C_6H_5 \\ \text{(V)} \end{array}$$

при нагревании же в течение 12 час. удается выделить лишь свободную кислоту (V). Эта же кислота получается омылением (IV).

Бензальдегид реагирует с этиловым эфиром фенилфосфинистой кислоты и спиртовым аммиаком с образованием эфира аминобензилфенилфосфиновой кислоты [хлоргидрат (VI)], который при омылении дает свободную кислоту (VII):

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \quad NH_2\cdot HCl \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ H \quad PO(OC_2H_5)C_6H_5 \\ \text{(VI)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \quad \overset{+}{N}H_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ H \quad PO(\overline{O})C_6H_5 \\ \text{(VII)} \end{array}$$

В более мягких условиях образуется не амино-, но оксипроизводное (VIII):

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & OH \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ H & & PO(OC_2H_5)C_6H_5 \end{array}$$
(VIII)

Циклогексанон также вступает в эту реакцию с образованием эфира α-аминоциклогексилфенилфосфиновой кислоты [хлоргидрат (IX)]:

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \quad NH_2\cdot HCl \\ CH_2 \qquad\qquad C \\ CH_2-CH_2 \quad PO(OC_2H_5)C_6H_5 \end{array}$$
(IX)

Этот хлоргидрат был действием соды превращен в свободный эфир, а последний — в пикрат (X). Омылением хлоргидрата (IX) при действии соляной кислоты при 115—125° (запаянная трубка) получена свободная α-аминоциклогексилфенилфосфиновая кислота (XI):

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \quad NH_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH \\ CH_2 \qquad\qquad C \\ CH_2-CH_2 \quad PO(OC_2H_5)C_6H_5 \end{array}$$
(X)

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \quad \overset{+}{N}H_3 \\ CH_2 \qquad\qquad C \\ CH_2-CH_2 \quad PO(\bar{O})C_6H_5 \end{array}$$
(XI)

Доказательство строения аминофосфиновых кислот нами было осуществлено на примере α-аминоизопропилфенилфосфиновой кислоты. Наличие свободной аминогруппы доказывается ее ацетилированием с образованием α-ацетиламиноизопропилфенилфосфиновой кислоты (XII) и диазотированием в кислом растворе с образованием соответствующей оксикислоты (XIII):

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & NHCOCH_3 \\ & C & \\ CH_3 & & PO(OH)C_6H_5 \end{array}$$
(XII)

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & OH \\ & C & \\ CH_3 & & PO(OH)C_6H_5 \end{array}$$
(XIII)

Эта же оксикислота была нами синтезирована присоединением этилового эфира фенилфосфинистой кислоты, по Абрамову [7], к ацетону и последующим омылением эфира (XIV):

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & \\ & CO & \\ CH_3 & & \end{array} + \begin{array}{ccc} H & & C_6H_5 \\ & P & \\ O & & OC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{C_2H_5ONa} \begin{array}{ccc} CH_3 & & OH \\ & C & \\ CH_3 & & PO(OC_2H_5)C_6H_5 \end{array} \longrightarrow (XIII)$$
(XIV)

Температуры плавления обоих препаратов оксиизопропилфенилфосфиновой кислоты совпали в простой и смешанной пробе.

Что касается механизма описываемой в настоящей статье реакции, то мы полагаем, что он подобен механизму, предложенному нами для реакции диалкилфосфитов с карбонильными соединениями и аммиаком; приведем его без пояснений:

1) $$\ddot{N}H_3 + \underset{O}{\overset{H}{>}}P\langle^{C_6H_5}_{OC_2H_5} \rightleftarrows \overset{+}{N}H_4\ {}^{-}O-\ddot{P}\langle^{C_6H_5}_{OC_2H_5}$$

2) $$\overset{+}{N}H_4\ \underset{R'}{\overset{R}{>}}C=O \ \ \bar{O}-\ddot{P}\langle^{C_6H_5}_{OC_2H_5} \longrightarrow \underset{R'}{\overset{R}{>}}C(-O^-)-P(=O)\langle^{C_6H_5}_{OC_2H_5} \ \ \overset{+}{N}H_4 \rightleftarrows \underset{R'}{\overset{R}{>}}C(-OH)-PO(OC_2H_5)C_6H_5 + NH_3$$

3) $$\underset{R'}{\overset{R}{>}}C\langle^{OH}_{PO(OC_2H_5)C_6H_5} + NH_3 \longrightarrow \underset{R'}{\overset{R}{>}}C\langle^{\overset{+}{N}H_3}_{PO(OC_2H_5)C_6H_5} + OH^- \rightleftarrows \underset{R'}{\overset{R}{>}}C\langle^{NH_2}_{PO(OC_2H_5)C_6H_5} + H_2O$$

Мы полагаем, что аналогичная реакция возможна и для кислых эфиро другиx алкил- или арилфосфинистых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Аминоизопропилфенилфосфиновая кислота (I)

а) 4 г ацетона, 11,5 г этилового эфира фенилфосфинистой кислот (полученной из хлорангидрида фенилфосфинистой кислоты и этиловог спирта [5, 6], т. кип. 116—117° при 4 мм; n'^{20}_D 1,5223) и 15 мл 10%-ного рас твора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянно ампуле на кипящей водяной бане в течение трех часов. Затем спирт и избы ток аммиака отгонялись в вакууме на кипящей водяной бане, а остато разгонялся. При 115—117° и 4 мм было отогнано 8 г бесцветно прозрачной жидкости, которая оказалась исходным этиловым эфиро фенилфосфинистой кислоты с примесью вещества, обладающего щелоч ной реакцией. Остаток в колбе сильно загустел и частично закристаллизо вался. Он был растворен в небольшом количестве (~2—3 мл) кипящег абсолютного этилового спирта. Выпавшие после охлаждения спирта кри сталлы были отфильтрованы. После повторной кристаллизации из спирт получено 3,2 г бесцветного кристаллического вещества, плавящегося с раз ложением при 244°. Выход 24% (или, считая на израсходованный эфи фенилфосфинистой кислоты, 79%).

Найдено %: C 53,9; 54,3; H 6,7; 6,7; P 15,6; 15,5; N 7,2; 7,
$C_9H_{14}PNO_2$ (I). Вычислено %: C 54,3; H 7,0; P 15,6; N 7,0

Водный раствор α-аминоизопропилфенилфосфиновой кислоты нейтрале на лакмус.

Отогнанный от реакционного продукта дестиллат был растворен в су хом эфире, и в раствор пропущен сухой HCl. Выпавшие при этом кристалл (0,3 г) после переосаждения из спиртово-эфирной смеси плавились с раз ложением при 166°.

Найдено %: C 50,3; 50,6; H 7,0; 7,2; P 12,1; 12,1; N 5,5; 5,
$C_{11}H_{19}NPO_2Cl$ (II). Вычислено %: C 50,1; H 7,2; P 11,8; N 5,3

Если описанный выше синтез проводить при более мягких условия (100°—1 час или 20°—20—25 дней), то этилового эфира α-аминоизопропил фенилфосфиновой кислоты получается несколько больше, чем было опи сано выше, но общий выход его при этом не повышается.

В более жестких условиях синтеза (100°—9 час. или 150°—3 часа этиловый эфир α-аминоизопропилфенилфосфиновой кислоты получен н был, но была выделена только аммониевая соль фенилфосфинистой кислот (III). В последнем случае, после отгонки от реакционной смеси спирта и избытка аммиака, к остатку были прибавлены 2 мл абс. этиловог спирта и затем эфир. Выпавший при этом осадок был отфильтрован

После переосаждения из смеси спирта и эфира было получено 0,9 г бесцветного вещества, т. пл. 175°; оно легко растворимо в воде; с водной щелочью выделяет аммиак.

	Найдено %:	C 45,4;	45,2;	H 6,2;	6,5;	P 19,6;	19,5;	N 8,1;	8,1
$C_6H_{10}NPO_2$ (III).	Вычислено %:	C 45,3;		H 6,3;		P 19,5;		N 8,8	

б) При нагревании в запаянной трубке на кипящей водяной бане в течение 3 час. смеси из 4 г ацетона, 13,2 г бутилового эфира фенилфосфинистой кислоты (т. кип. 120—121° при 4 мм; n_D^{20} 1,5077) и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в этиловом спирте была получена α-аминоизопропилфенилфосфиновая кислота в таком же количестве, как описано выше.

α-Амино-втор.-бутилфенилфосфиновая кислота (V)

а) 4,8 г метилэтилкетона, 11,5 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 20 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 12 час. После охлаждения выпал бесцветный кристаллический осадок (0,2 г), который был отфильтрован и оказался аммониевой солью фоиилфосфинистой кислоты (III). Затем от реакционной смеси были отогнаны летучие продукты и исходный этиловый эфир фенилфосфинистой кислоты (5 г). Остаток растворен в горячем спирте. Выпавшие после охлаждения кристаллы были отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Получены бесцветные кристаллы (выход 17% или, считая на израсходованный фосфинит, 30%). После сушки в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора вещество плавится с разложением при 197—198°; очень гигроскопично, нейтрально на лакмус.

	Найдено %:	N 6,5;	6,4;	P 14,4;	14,5
$C_{10}H_{16}NPO_2$ (V).	Вычислено %:	N 6,6;		P 14,6	

б) 4,8 г метилэтилкетона, 11,5 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 20 мл 10%-ного спиртового аммиака нагревались на кипящей водяной бане в течение 6 час. Затем спирт и аммиак были отогнаны в вакууме, а к остатку прибавлен эфир. Выпавший при этом осадок (аммониевая соль фенилфосфинистой кислоты—1,5 г) был отфильтрован, а в эфирный раствор пропущен сухой хлористый водород. Выпавшее из раствора масло после стояния в течение трех суток и растирания с сухим эфиром затвердело. Вещество было переосаждено из спиртово-эфирной смеси. Получено 8 г (IV) с т. пл. 156—157°. Вещество было трудно очистить от примесей (хлористый аммоний, хлоргидрат кислоты) и результаты его анализа несколько занижены.

Хлоргидрат (IV) был омылен нагреванием с соляной кислотой в запаянных трубках (3 часа, 120—130°), затем раствор был упарен на водяной бане; для удаления из остатка соляной кислоты он был снова растворен в воде, точно нейтрализован и упарен досуха. Сухой остаток экстрагировался горячим этиловым спиртом. После кристаллизации из спирта получено вещество с т. пл. 197—198° (выход ~30%).

Хлоргидрат этилового эфира α-аминобензилфенилфосфиновой кислоты (VI)

7 г бензальдегида, 11,5 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 17 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянной трубке на кипящей водяной бане в течение 12 час.; затем спирт и избыток аммиака были отогнаны в вакууме, и к остатку прибавлен сухой эфир. Выпавший при этом осадок (4,8 г) был отфильтрован; он оказался аммониевой солью фенилфосфинистой кислоты (III). В эфир-

ный раствор был пропущен сухой хлористый водород. Выпавшее масло частично закристаллизовалось после стояния в течение трех суток. После длительного растирания со свежими порциями сухого эфира масло затвердело полностью. После переосаждения из смеси спирта и эфира получено 5,4 г (26%) вещества с т. пл. 164—165°.

Найдено %: P 9,9; 9,7; N 4,6; 4,5
$C_{15}H_{19}NPO_2Cl$ (VI). Вычислено %: P 9,9; N 4,5

Если реакцию проводить в более мягких условиях, основным продуктом реакции является этиловый эфир α-оксибензилфенилфосфиновой кислоты (VIII). Так, при нагревании той же реакционной смеси, как было указано выше, в течение пяти часов был выделен эфир α-оксибензилфенилфосфиновой кислоты в количестве 3 г. Вещество плавится при 75°.

Найдено %: C 65,9; 65,5; H 5,7; 5,8; P 11,1; 11,1
$C_{15}H_{17}PO_3$. Вычислено %: C 65,2; H 6,2; P 11,2;

Хлоргидрат эфира α-аминобензилфенилфосфиновой кислоты в этом случае был выделен лишь с выходом ~10%.

α-Аминобензилфенилфосфиновая кислота (VII)

4 г полученного выше хлоргидрата и 80 мл солной кислоты (1 : 1) нагревались в двух запаянных трубках при 125—130° в течение трех часов. Затем содержимое трубок было упарено до постоянного остатка, который был перекристаллизован из 50%-ного этилового спирта. Получено 1,6 г (48%) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 218°. Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: C 58,8; 58,8; H 5,8; 6,1; P 11,5; 11,2; N 5,3; 5,2; H_2O 5,8; 6,7
$C_{13}H_{16}NPO_3 \cdot H_2O$ (VII). Вычислено %: C 58,9; H 6,1; N 5,3; P 11,7; H_2O 6,8

Хлоргидрат этилового эфира α-аминоциклогексилфенилфосфиновой кислоты (IX)

6,5 г циклогексанона, 11,5 этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 17 мл 10%-ного абсолютно спиртового аммиака нагревались в запаянных ампулах на кипящей водяной бане в течение 12 час. Спирт и избыток аммиака были отогнаны, а к остатку прибавлен сухой эфир. Выпавшие из раствора на следующий день кристаллы были отфильтрованы (1,2 г); они оказались аммониевой солью фенилфосфинистой кислоты. В эфирный раствор был пропущен сухой хлористый водород; выпавшее при этом масло частично закристаллизовалось после стояния в течение трех суток. После длительного растирания со свежими порциями эфира масло превратилось в твердое рассыпчатое вещество; оно было переосаждено из спиртоэфирной смеси; при нагревании обнаруживает две точки плавления: 149 и 193°, получено 6,2 г, т. е. 31%; гигроскопично.

Найдено %: N 4,6; 4,4; P 9,8
$C_{14}H_{23}NPO_2Cl$ (IX). Вычислено %: N 4,6; P 10,2

Пикрат α-аминоциклогексилфенилфосфиновой кислоты (X)

5,0 г полученного выше хлоргидрата растворены в 10 мл воды, и к раствору прибавлен насыщенный раствор соды. Выделившийся слой отделен, а жидкость проэкстрагирована эфиром. Объединенный эфирный раствор сушился сернокислым натрием. После удаления эфира получено 4,3 г маслянистого этилового эфира α-аминоциклогексилфенилфосфиновой кислоты. При прибавлении к нему эфирного раствора пикриновой кислоты

выпал пикрат. После перекристаллизации из спирта получены желтые кристаллы с т. пл. 168°.

Найдено %: N 2,8; 2,8; P 6,4; 6,3
$C_{20}H_{25}N_4PO_9$. Вычислено %: N 2,8; P 6,2

α-Аминоциклогексилфенилфосфиновая кислота (XI)

3 г хлоргидрата этилового эфира α-аминоциклогексилфенилфосфиновой кислоты и 60 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в двух запаянных трубках в течение трех часов при 115—125°. Затем содержимое было упарено на кипящей водяной бане до постоянного остатка и исчезновения запаха HCl. Твердый остаток был перекристаллизован из воды. Получено 2,1 г (75 %) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 212°; кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: C 56,2; 56,2; H 7,9; 8,0; P 12,3; 12,6; N 5,4; 5,3; H_2O 7,5
$C_{12}H_{18}PNO_2 \cdot H_2O$ (XI). Вычислено %: C 56,0; H 7,8; P 12,1; N 5,4; H_2O 7,0

Водный раствор вещества нейтрален на лакмус.

α-Ацетиламиноизопропилфенилфосфиновая кислота (XII)

0,9 г α-аминоизопропилфенилфосфиновой кислоты и 8 г уксусного ангидрида нагревались в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение полутора часов. Затем уксусный ангидрид был отогнан в вакууме, а остаток — желтоватая стекловидная масса — при растирании с сухим эфиром затвердел. После кристаллизации из спирта получено 0,85 г (78%) бесцветного вещества с т. пл. 197—198°.

Найдено %: C 54,9; 54,7; H 6,6; 6,7; P 12,8; 12,5; N 5,7; 5,6
$C_{11}H_{16}PNO_3$. Вычислено %: C 54,8; H 6,6; P 12,9; N 5,8

Этиловый эфир α-оксиизопропилфенилфосфиновой кислоты (XIV)

К смеси из 17 г этилового эфира фенилфосфинистой кислоты и 5,8 г ацетона было прибавлено по каплям 0,4 мл этилата натрия. Температура реакционной смеси при этом поднялась до 70°. Смесь нагревалась 30 мин. на кипящей водяной бане. Выпавшее твердое вещество было на следующий день отфильтровано и перекристаллизовано из абсолютного этилового спирта. Получено 5,2 г (23%) бесцветных кристаллов с т. пл. 94—96°; легко растворимы в воде, спирте, бензоле.

Найдено %: C 58,1; 58,0; H 7,4; 7,6; P 13,5; 13,7
$C_{11}H_{17}PO_3$. Вычислено %: C 57,9 H 7,5; P 13,6;

α-Оксиизопропилфенилфосфиновая кислота (XIII)

А. Взаимодействием азотистой кислоты с α-аминоизопропилфенилфосфиновой кислотой. 2 г α-аминоизопропилфенилфосфиновой кислоты растворялись в 25 мл воды и через раствор, охлаждаемый ледяной водой, пропускались окислы азота в течение 2 час. до полного прекращения выделения азота. Под конец реакции раствор нагревался при 40° в течение 15 мин. Затем раствор был упарен в вакуум при 40°. Остаток сушился в вакуум-эксикаторе над щелочью и пятиокисью фосфора. После кристаллизации из смеси хлороформа и петролейного эфира получено 0,8 г (40%) бесцветных кристаллов с т. пл. 63°.

Найдено %: C 54,2; 54,2; H 6,5; 6,4; P 15,5
$C_9H_{13}PO_3$. Вычислено %: C 54,0; H 6,5; P 15,5

При титровании 0,1 *N* раствором NaOH в присутствии фенолфталеина найден эквивалент —199; вычислен 200.

Б. Омылением этилового эфира α-оксиизопропилфенилфосфиновой кислоты (XIV). 2,3 г этилового эфира α-оксиизопропилфенилфосфиновой кислоты и 45 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в двух запаянных трубках при 120—125° в течение трех часов. После упарки жидкости на кипящей водяной бане и полного исчезновения запаха HCl остаток был перекристаллизован из бензола; получен 1 г (50%) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 162—163°.

Найдено %: C 54,0; 54,1; H 6,5; 6,4; P 15,7; 15,6
$C_9H_{13}PO_3$. Вычислено %: C 54,0; H 6,5; P 15,5;

При титровании 0.1 *N* раствором NaOH в присутствии фенолфталеина найден эквивалент —198; вычислен —200.

Температура плавления смешанной пробы с веществом, полученным взаимодействием азотистой кислоты с α-аминоизопропилфенилфосфиновой кислотой, депрессии не дала.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция кислых эфиров фенилфосфинистой кислоты с кетонами или альдегидами и аммиаком. Получены вторичные α-аминоалкилфосфиновые кислоты: α-аминоизопропилфенилфосфиновая кислота, α-амино-втор.-бутилфенилфосфиновая кислота, α-аминобензилфенилфосфиновая кислота; α-аминоциклогексилфенилфосфиновая кислота и хлоргидраты их этиловых эфиров.

2. На примере α-аминоизопропилфенилфосфиновой кислоты доказано строение синтезированных соединений. α-Аминоизопропилфенилфосфиновая кислота дает обычным способом ацетильное производное и диазотированием в кислой среде превращается в соответствующую оксикислоту.

3. Высказано предположение о механизме реакции, как состоящем из предварительной ионизации алкилфосфинита под влиянием аммиака, и последующего присоединения аниона алкилфосфинита к карбонильному соединению с дальнейшим замещением оксигруппы на аминогруппу.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, ДАН 83, 689 (1952); Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, ДАН 84, 717 (1952).
2. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 5, 868.
3. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 1, 163.
4. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Т. А. Мастрюкова, ДАН 92, 959 (1953).
5. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 72, 4292, (1950).
6. А. Н. Пудовик, ДАН 85, 349 (1952); Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 5, 902.
7. В. С. Абрамов, ЖОХ 22, 647 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

Современные методы образования полиорганосилоксанов основываются на процессах гидролиза и конденсации ди- и трифункциональных алкилгалоидосиланов или замещенных эфиров ортокремневой кислоты. При этом процессе конденсация обычно не отделима от гидролиза, так что при обработке соответствующих мономерных соединений водой образуются полимерные вещества с большей или меньшей степенью полимеризации.

Вопросам изучения механизма образования полиорганосилоксанов из дифункциональных мономеров посвящен ряд работ, в которых процесс образования полимеров рассматривается как ступенчатый конденсационный процесс [1—6] или как смешанный конденсационно-полимеризационный процесс [7]. Исследованию реакции превращения трехфункциональных мономеров посвящено значительно меньшее количество работ.

В литературе имеются данные только по частичному гидролизу алкилтриэтоксисиланов недостаточным количеством воды, т. е. в таких условиях, когда одна из функциональных групп не участвует в реакции гидролиза [8]. Что же касается вопросов превращения трехфункциональных мономеров при гидролизе избытком воды, то в литературе не имеется каких-либо определенных данных о строении и механизме образования таких полимеров. Проведенные в последнее время работы [9] по выделению мономерных веществ или продуктов первичной стадии конденсации, образующихся при гидролизе трехфункциональных мономеров, не привели к положительным результатам. Гидролиз диалкилдихлорсиланов приводит к образованию смеси циклических и линейных полимеров. Соотношение между количеством циклических и линейных молекул в полимере зависит от различных условий и может меняться в широких пределах. Можно указать как на общую закономерность, что с увеличением концентрации кислоты при гидролизе выход циклических продуктов возрастает.

Задачей настоящего исследования является выяснение строения трехфункциональных полимеров, образующихся при гидролизе в сильно кислой и слабо кислой среде. С этой целью нами было проведено несколько реакций гидролиза фенилтрихлорсилана различным количеством воды в присутствии серного эфира в качестве растворителя и полученные полимеры были охарактеризованы по содержанию кремния, гидроксильных групп и относительной вязкости 30%-ного раствора полимера в толуоле. Полученные результаты приведены в таблице (см. стр. 1034).

Приведенные результаты находятся в явном противоречии с обычно принятыми представлениями о линейной или пространственной структуре полимера, полученного в результате гидролиза трехфункционального мономера.

В действительности, если предположить, что полимер, образующийся в результате гидролиза фенилтрихлорсилана в кислой среде в при-

Таблица

№ опыта	Кислотность водного слоя в %	Содержание кремния в полимере в %	Содержание гидроксильных групп в полимере в %	Время истечения 30%-ного раствора полимера в сек.
1	21,2	22,61	2,20	519
2	14,1	21,83	1,97	188
3	9,2	22,08	2,02	143
4	7,9	22,63	2,38	144
5	6,7	22,25	2,24	130

сутствии растворителя, построен по схеме линейного полимера, то его строение должно изображаться следующей схемой:

$$\begin{array}{ccccccccc} & C_6H_5 & & & & C_6H_5 & & & \\ & | & & & & | & & & \\ - & Si & - & O & - & Si & - & O & - \\ & | & & & & | & & & \\ & OH & & & & OH & & & \end{array}$$

Элементарная ячейка такого полимера должна содержать 20,29% кремния и 12,31% гидроксильных групп, что находится в противоречии с данными анализа. Возможность образования поперечных связей между линейными молекулами должна быть исключена по той причине, что полученные полимеры с низким содержанием гидроксильных групп прекрасно растворимы в большинстве органических растворителей — бензоле, ацетоне, серном эфире, пропиловом и бутиловом спиртах, толуоле, этилацетате и не растворяются лишь в метиловом и этиловом спиртах. Основываясь на полученных данных, мы предполагаем, что полученные нами полимеры должны иметь в своей структуре внутренние циклы, как, например, по схеме:

$$\begin{array}{cccccccccccc} C_6H_5 & & OH & HO & & C_6H_5 & C_6H_5 & & OH \\ & Si & & & Si & & & Si & \\ O & & O & O & & O & O & & O \\ | & & | & | & & | & | & & | \\ Si & -O- & Si & -O- & Si & -O- & Si & -O- & Si & -O- & Si & -O- \\ | & & | & | & & | & | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 & C_6H_5 & & C_6H_5 & C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

Элементарная ячейка такого полимера должна содержать 21,23% кремния и 4,29% гидроксильных групп, что значительно больше соответствует экспериментальным данным, но все же от них отличается. Однако при подобном строении полимера возможна дальнейшая конденсация гидроксильных групп с образованием дополнительных кислородных мостиков внутри молекулы, не приводящих к пространственной структуре полимера. Мы не исключаем полностью возможность также межмолекулярной конденсации гидроксильных групп, но считаем такое направление процесса менее вероятным в связи с пространственными затруднениями, вызванными наличием ароматического ядра у атома кремния. Косвенным подтверждением высказанных соображений является тот факт, что полифенилсилоксановые смолы при длительном нагревании при температуре 200°, несмотря на высокую функциональность, ведут себя подобно термопластичным полимерам.

Таким образом, при гидролизе трехфункциональных кремнийорганических мономеров в сильно кислой среде, в присутствии растворителя, наблюдается образование полимера, содержащего в своей структуре внутренние циклы. Образование поперечных сшивок между молекулами

полимера находится в непосредственной зависимости от величины органического радикала. С увеличением органического радикала наблюдается преимущественно внутримолекулярная конденсация из-за пространственных затруднений, связанных с большими размерами органического радикала. Мы предполагаем, что кремнийорганический полимер, образующийся при гидролизе фенилтрихлорсилана водой в присутствии серного эфира, имеет следующую структуру:

```
      C6H5      O        C6H5    C6H5  OH
          \   /   \     /            \ /
           Si       Si                Si
          /  \     /  \              /  \
         O    O   O    O            O    C
         |    |   |    |            |    |
         Si   Si  Si   Si           Si   Si
   \   /  | \ / | \ / | \ /  \   /  | \ / | \   /
    O     |  O  |  O  |  O     O    |  O  |   O
          |     |     |             |     |
        C6H5  C6H5  C6H5  C6H5  C6H5  C6H5
```

Для нас представляло также интерес исследовать строение полимеров, образующихся при гидролизе фенилтриацетоксисилана, поскольку в этом случае в качестве побочного продукта образуется слабая уксусная кислота, не образующая в водной фазе значительного количества ионов водорода. В этих условиях мы ожидали образования линейных полимеров, поскольку концентрация водородных ионов в этом случае очень невелика. В результате проведенных нами опытов по гидролизу фенилтриацетоксисилана был выделен линейный тример—1,2,3-трифенил-1,1,2,3,3-пентагидрокситрисилоксан, имеющий следующее строение:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & \\ & & | & & | & & | & & \\ HO & — & Si & —O— & Si & —O— & Si & — & OH \\ & & | & & | & & | & & \\ & & OH & & OH & & OH & & \end{array}$$

При совместном гидролизе фенилтриацетоксисилана и метилтриацетоксисилана образуются линейные полимеры, которые по данным анализа на содержание кремния и гидроксильных групп точно соответствуют следующей структуре полимера:

$$\begin{array}{ccccc} & C_6H_5 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ —O— & Si & —O— & Si & —O— \\ & | & & | & \\ & OH & & OH & \end{array}$$

Полимеры, образующиеся при гидролизе алкил- или арилацетоксисиланов и содержащие значительное количество гидроксильных групп, отличаются также от аналогичных полимеров, полученных при гидролизе алкилхлорсиланов по целому ряду качественных признаков, из которых наиболее характерным является растворимость. Так, например, эти полимеры отличаются хорошей растворимостью в этиловом и метиловом спиртах, а некоторые из них (полиметилсилоксаны) не растворимы в бензоле, хотя продукты гидролиза метилтрихлорсилана в бензоле хорошо растворимы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз фенилтрихлорсилана. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, было помещено 50 мл воды и 75 мл серного эфира. В колбу из капельной воронки при непрерывном перемешивании было введено 42,3 г (0,376 мол.) фенилтрихлорсилана (т. кип. 201°, содержание хлора 50,35%) в виде раствора в 75 мл серного эфира. Время введения фенилтрихлорсилана составляло 30 мин. Температура реакционной смеси все время находилась в пределах 18—20°. По окончании введения смесь перемешивалась

еще 30 мин., после чего органический слой был отделен от водного, промыт водой до нейтральной реакции и высушен сульфатом натрия. После фильтрования эфир был отогнан под вакуумом и последние остатки растворителя были удалены путем высушивания полимера в вакуум-сушилке при остаточном давлении в 20 мм при температуре 40° до постоянного веса.

Другие опыты по гидролизу фенилтрихлорсилана были проведены по совершенно аналогичной методике, но отличались лишь количеством воды, взятой для гидролиза при неизменных количествах фенилтрихлорсилана и серного эфира. Во втором опыте количество воды составляло 125 мл, в третьем, четвертом и пятом — соответственно 200, 250 и 300 мл. Во всех опытах были получены бесцветные хрупкие полимеры, растворяющиеся в бензоле, серном эфире, ацетоне, этилацетате и не растворяющиеся в этиловом спирте.

Содержание гидроксильных групп в полученных полимерах определялось по методу Чугаева — Церевитинова. Кремний определялся путем сжигания навески полимера дымящей серной кислотой с последующим прокаливанием остатка до постоянного веса. Результаты анализов приведены в таблице.

Фенилтриацетоксисилан. Фенилтриацетоксисилан был получен по аналогичной методике, описанной ранее для метилтриацетоксисилана [10], но с незначительными видоизменениями. Смесь из 211,5 г (1 мол.) фенилтрихлорсилана и 306 г (3 мол.) уксусного ангидрида после стояния при комнатной температуре в течение 12 час. нагревалась в колбе, снабженной дефлегматором и прямым холодильником таким образом, чтобы температура уходящих в холодильник паров была не выше 55°.

После того как в приемнике было собрано 220 г ($\sim$2,8 мол.) хлористого ацетила, остаток был перенесен в колбу Клайзена и от него был отогнан не вступивший в реакцию уксусный ангидрид и фенилтрихлорсилан до температуры 85° при 8 мм. Продукт реакции после охлаждения застыл в кристаллическую массу. В полученном кристаллическом продукте, который в дальнейшем использовался для опытов по гидролизу, было определено содержание ацетильных групп и кремния.

Найдено %: $OCOCH_3$ 62,81; Si 9,80
$C_{12}H_{14}O_9Si$. Вычислено %: $OCOCH_3$ 62,73; Si 9,94

Совместный гидролиз фенилтриацетоксисилана и метилтриацетоксисилана. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, было помещено 70,58 г (0,25 мол.) фенилтриацетоксисилана и 55,05 г (0,25 мол.) метилтриацетоксисилана. К полученной смеси при перемешивании было прибавлено 9 г (0,5 мол.) воды. При этом температура реакционной смеси поднялась до 45°. После охлаждения в колбу было введено 400 мл серного эфира и 200 мл воды для завершения гидролиза. Смесь перемешивалась 30 мин., после чего органический слой был отделен, промыт до нейтральной реакции и высушен сульфатом натрия. После фильтрования эфир был удален под вакуумом при 25 мм до температуры 50°, а остатки растворителя были удалены путем высушивания полимера в вакуум-сушилке при остаточном давлении 20 мм при 40° до постоянного веса. В результате было получено 45 г смолы (53,5% от теорет.), растворимой в этиловом и метиловом спирте, эфире и ацетоне.

Найдено %: Si 26,18; OH 14,33
$C_7H_{10}O_4Si$. Вычислено %: Si 26,16; OH 15,88

Гидролиз фенилтриацетоксисилана и выделение кристаллического 1,1,2,3-трифенил-1, 2,3, 3-пентагидрокситрисилоксана. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, было помещено 250 мл воды. При интенсивном

перемешивании и охлаждении колбы до 0° в колбу было введено 70,58 г (0,25 мол.) фенилтриацетоксисилана, растворенного в равном количестве серного эфира. По окончании гидролиза органический слой был отделен, промыт до нейтральной реакции и высушен сульфатом натрия. После отгонки растворителя под вакуумом при 15 мм остаточного давления и температуре 20° остаток представлял собой непрозрачную мазеподобную массу; он был обработан 50 мл бензола и нерастворившаяся часть, представлявшая собой мелкие кристаллы, была отфильтрована. Кристаллический продукт был дважды промыт бензолом и высушен в вакуум-эксикаторе. Всего было собрано 4,7 г вещества, что составляет 12,3% от теорет.

Найдено %: Si 19,45; C 49,31; H 4,89; O 26,31
$C_{18}H_{20}O_7Si_3$ · Вычислено %: Si 19,44; C 50,00; H 4,63; O 25,93

Молекулярный вес (криоскопически в диоксане): найдено —433; вычислено —432; температура плавления вещества —113,5—114°. При плавлении наблюдается конденсация вещества с образованием прозрачного полимера и выделением воды. 1,2,3-Трифенил-1,1,2,3,3-пентагидрокситрисилоксан растворяется в воде с образованием прозрачного раствора. При подкислении водного раствора минеральными кислотами или при нагревании происходит помутнение и выпадение осадка.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при гидролизе трифункциональных мономеров в водной среде в присутствии минеральных кислот образуются сложные циклические полимерные продукты, которые при нагревании трудно переходят в пространственные полимеры, так как при дальнейшей конденсации имеют место две конкурирующих реакции — внутримолекулярная дегидратация и межмолекулярная конденсация. Первое направление раеакции превалирует при больших размерах органического радикала, а второе — при малых размерах органического радикала, связанного с атомом кремния.

2. При гидролизе фенилтриацетоксисилана в слабо кислой среде, в присутствии уксусной кислоты, выделен кристаллический тример — 1,2,3-трифенил-1,1,2,3,3-пентагидрокситрисилоксан следующего строения:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & \\ & & | & & | & & | & & \\ HO & — & Si & —O— & Si & —O— & Si & — & OH \\ & & | & & | & & | & & \\ & & OH & & OH & & OH & & \end{array}$$

3. Гидролиз трифункциональных мономеров в слабо кислой среди в присутствии органических кислот приводит к образованию линейыех полимеров, что подтверждается выделенным кристаллическим продуктом— 1,2,3-трифенил-1,1,2,3,3-пентагидрокситрисилоксаном и данными анализа полученных более сложных полимеров.

Поступило
23.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, ЖОХ, 8, 1255 (1938).
2. К. А. Андрианов, Пром. орг. хим. № 4—5, 203 (1938).
3. К. А. Андрианов, Кремнийорганические полимерные соединения, Госэнергоиздат, 1946.
4. J. F. Hyde, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1194, (1941).
5. W. I. Patnode, D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc. **68**, 358 (1946).
6. D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc. **68**, 356 (1946).
7. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, ДАН **82**, 909 (1952).
8. К. А. Андрианов, ЖОХ, 8, 1255 (1938).
9. Kantor, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2712 (1953).
10. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Богданова, ДАН, **94**, 697 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Б. А. АРБУЗОВ, П. И. АЛИМОВ, М. А. ЗВЕРЕВА, И. Д. НЕКЛЕСОВА, М. А. КУДРИНА

О СИНТЕЗЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОПИРОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследованиями последних лет установлено, что эфиры и N-алкиламиды пирофосфорной кислоты и ее сернистых аналогов являются эффективными соединениями в борьбе со многими вредителями сельскохозяйственных культур. К настоящему времени получены различные эфиры пирофосфорной и дитиопирофосфорной кислот, этиловый эфир монотиопирофосфата и N-алкиламиды пирофосфорной кислоты [1]. Однако все эти группы соединений, наряду с инсектицидной активностью, обладают и токсическими свойствами по отношению к теплокровным животным. Наиболее токсичными являются эфиры пирофосфорной кислоты, затем следуют эфиры монотиопирофосфата и в относительно меньшей степени токсичны тетраэтилдитиопирофосфат и октаметилтетрамид пирофосфорной кислоты.

В настоящем сообщении приводятся результаты опытов получения этиловых эфиров, смешанных алкильных эфиров и N-алкиламидоэфиров монотио- и дитиопирофосфорной кислот. Целью работы было получение новых инсектицидных соединений в ряду тиопирофосфорной кислоты.

Для синтеза указанных органических производных тиопирофосфорной кислоты нами в основном был использован метод Тоу [2] для получения алкилдитиопирофосфатов. Метод Тоу заключается в том, что на хлорангидрид диалкилтиофосфорной кислоты действуют рассчитанным количеством воды в присутствии пиридина или других оснований:

$$1.\ (AlkO)_2\underset{\underset{\textstyle S}{\|}}{P}Cl + H_2O + C_5H_5N = (AlkO)_2\underset{\underset{\textstyle S}{\|}}{P}OH + C_5H_5\cdot HCl$$

$$2.\ (AlkO)_2\underset{\underset{\textstyle S}{\|}}{P}OH + Cl\underset{\underset{\textstyle S}{\|}}{P}(OAlk)_2 + C_5H_5N =$$

$$= (AlkO)_2\underset{\underset{\textstyle S}{\|}}{P} - O - \underset{\underset{\textstyle S}{\|}}{P}(OAlk)_2 + C_5H_5N\cdot HCl.$$

Необходимая для наших синтезов диэтилтиофосфорная кислота получалась не разложением ее хлорангидрида водой, как это описано в методе Тоу, а путем присоединения серы к диэтилфосфористой кислоте при 60° в присутствии какого-либо амина — пиридина, триэтиламина, диэтиланилина

$$(C_2H_5O)_2POH + S = (C_2H_5O)_2\underset{\underset{\textstyle S}{\|}}{P}OH.$$

На полученную таким образом диэтилтиофосфорную кислоту мы действовали различными хлорангидридами органических производных фосфорной

Таблица 1

№ по пор.	Формулы соединений	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фосфора в %		Выход в %	Наименование амина	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании	
					найдено	вычислено			концентр. в %	гибель в % к 7 суткам
1	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	127,5—128,5 (1)	1,4523	1,1930	20,56 20,31	20,26	72,4 68,3 66,2	Триэтиламин пиридин диэтиланилин	0,005	100
2	$(i\text{-}C_3H_7O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	125—126 (2)	1,4439	1,1322	18,91 18,88	18,56	52,3	Триэтиламин	0,05	75
3	$(C_4H_9O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	147—149 (2)	1,4512	1,1161	17,24 17,38	17,12	30,1	Триэтиламин	0,05	100
4	$\frac{(CH_3)_2N}{C_2H_5O}>\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	120 (1)	1,4593	1,1784	20,46 20,55	20,32	68,6	Триэтиламин	0,05	100
5	$\frac{(C_2H_5)_2N}{C_2H_5O}>\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	143—145 (1)	1,4595	1,1402	18,38 18,58	18,65	17,6	Триэтиламин	0,05	75
6	$[(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	127—128 (1)	1,4719	1,1667	20,46 20,62 S 10,54 10,51	20,59 S 10,52	42,4	Триэтиламин	0,1	60
7	$[(C_2H_5)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	163—166 (2)	1,4669	1,0871	16,95 16,87	17,22	13,1	—	—	—
8	$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{S}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	134—135 (2,5)	1,4775	1,1897	—	—	62,7	Триэтиламин	0,05	100
9	$\frac{(CH_3)_2N}{C_2H_5O}>\underset{\underset{S}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	135 (2)	1,4921	1,1829	19,17 19,24	19,31	53,5	Триэтиламин	0,05	70
10	$[(C_2H_5)_2N]_2\underset{\underset{S}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	168,5—170 (3)	—	—	16,3 16,23 S 16,79 16,64	16,48 S 17,02	38,5	—	0,1	45
11										

кислоты, например

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{S}{\|}}{P}OH + Cl\underset{\underset{O}{\|}}{P}[N(CH_3)_2]_2 + (C_2H_5)_3N =$$

$$= (C_2H_5O)_2\underset{\underset{S}{\|}}{P} - O - \underset{\underset{O}{\|}}{P}[N(CH_3)_2]_2 + (C_2H_5)_3N \cdot HCl.$$

Этим способом были получены и известные этиловые эфиры монотио- и дитиопирофосфорной кислот.

Инсектицидные действия синтезированных веществ испытывались на амбарном долгоносике. Испытания производились следующим образом. Долгоносики помещались в стаканчики, которые ставились на вращающийся диск под стеклянным колпаком, и при помощи воздуходувки и пульверизатора опрыскивались водным раствором препарата определенной концентрации.

Наблюдения за долгоносиками, подвергшимися опрыскиванию и контрольными, велись в течение семи дней.

В табл. 1 приводятся формулы соединений, физические константы, выходы, примененный амин для связывания хлороводорода и сравнительная токсичность по отношению к амбарному долгоносику при опрыскивании.

Из приведенной табл. 1 видно, что эффективность по отношению к амбарному долгоносику у смешанных алкильных эфиров и амидоэфиров монотиопирофосфорной кислоты (соединения № 2, 3, 4, 5, 6, и 7) ниже, чем у тетраэтилмонотиопирофосфата (№ 1). То же самое наблюдается и у амидоэфиров дитиопирофосфорной кислоты (№ 9 и 10) по сравнению с тетраэтилдитиопирофосфатом (№ 8).

Соединения № 1, 4, 8 и 9 были исследованы на теплокровных животных. Результаты этих исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Токсичность препаратов на белых мышах и морских свинках

Формула соединения		Белые мыши (подкожно)		Морские свинки	
		LD50 в мг/кг	LD100 в мг/кг	LD50 в мг/кг	LD100 в мг/кг
$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	(1)	—	0,25	4	6
$(CH_3)_2N(C_2H_5O)\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(PC_2H_5)_2$	(4)	2	—	7	10
$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{S}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	(8)	—	8	15	40
$(CH_3)_2N(C_2H_5O)\underset{\underset{S}{\|}}{P}-O-\underset{\underset{S}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$	(9)	30	40	40	60

Из табл. 2 следует, что N-диметиламидоэфиры монотио- и дитиопирофосфорной кислот (№ 4 и 9) менее токсичны, чем тетраэтилмонотиопирофосфат и дитиопирофосфат (№ 1 и 8) соответственно. Обращает на себя внимание, что препарат № 9 на амбарном долгоносике менее эффективен, чем препарат № 8, но незначительно, тогда как токсичность его на теплокровных животных от замены одной этоксильной группы диметиламидной в № 8 значительно снизилась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение диэтилтиофосфорной кислоты

К смеси 18 г (1 мол.) диэтилфосфористой кислоты и 13,2 г (1 мол.) триэтиламина при размешивании частями прибавляется порошкообразная сера в количестве 4,17 г (1 грамм-атом). Сера присоединяется к диэтилфосфористой кислоте энергично с разогреванием реакционной смеси и колбу, в которой проводится реакция, изредка необходимо охлаждать водой. После 10—15-минутного нагревания при температуре 60° в жидкости сера вся переходит в раствор.

Менее энергично присоединяется сера к диэтилфосфористой кислоте в присутствии пиридина или диэтиланилина. В этом случае серу постепенно добавляют к смеси диэтилфосфористой кислоты и амина при 50—55° и затем перемешивают при 60° в течение 1—1,5 часа.

2. Получение производных тиопирофосфата

К диэтилтиофосфорной кислоте, полученной, как это описано в первом опыте, и находящейся в растворе амина (триэтиламина, пиридина, диэтиланилина), при 30—35°, прибавляется рассчитанное количество хлорангидрида какого-либо органического производного фосфорной кислоты, при этом выделяется солянокислая соль амина.

Густая масса перемешивается в течение 2—3 час. при температуре 35—40°, затем охлаждается, разбавляется бензином (т. кип. 75—125°) и осадок отфильтровывается. Бензин отгоняется при слабом вакууме и остаток подвергается перегонке под уменьшенным давлением.

Таким способом были получены соединения, указанные в табл. 1 под № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 и 9. Соединения с № 7, 10 были получены путем взаимодействия соответствующих хлорангидридов с натриевой солью диэтилтиофосфорной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Получена диэтилтиофосфорная кислота путем присоединения серы к диэтилфосфористой кислоте в присутствии следующих аминов: триэтиламина, пиридина и диэтиланилина.
2. Синтезированы этиловые эфиры, некоторые смешанные алкильные эфиры и эфироамиды монотио- и дитиопирофосфорной кислот.
3. Испытано действие синтезированных веществ на амбарном долгоносике и четырех веществ на белых мышах и морских свинках.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
16.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шрадер, Усп. хим., 22, 6, 712—761 (1953); Н. Н. Мельников, Усп. химии. 22, 3, 253—278 (1953).
2. A. D. F. Toy, J. Am. Chem. Soc. 73, 4670—4674 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Б. А. АРБУЗОВ, П. И. АЛИМОВ, М. А. ЗВЕРЕВА

О СИНТЕЗЕ НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ ДИЭТИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Фосфоразоторганические соединения со связью фосфор — азот (P—N) известны в большом количестве; они получаются легко, например при действии аммиака или аминов на хлорангидриды органических производных кислот фосфора. В соединениях, получаемых таким образом, водороды амидной группы могут быть замещены на различные радикалы — алкилы, арилы.

Известны амиды, в которых один из водородов амидной группы замещен на ацил. Такие соединения были получены с незначительными выходами при действии пятихлористого фосфора на хлор или бромацетамиды [1] и при действии N-бромамидов карбоновых кислот на натриевые соли диалкилфосфористых кислот [2].

В настоящем сообщении описываются два способа получения амидов диэтилфосфористой и диэтилфосфорной кислот, в которых водороды амидной группы замещены на различные кислотные остатки. Один из этих способов заключается в действии этилового эфира пирофосфористой кислоты на амиды карбоновых кислот:

$$CH_3CONH_2 + (C_2H_5O)_2P-O-P(OC_2H_5)_2 = CH_3\cdot CONHP(OC_2H_5)_2 + HOP(OC_2H_5)_2$$

и второй способ — в действии хлорангидридов органических и минеральных кислот, а также галоидных алкилов на натриевые производные моноалкиламидов диэтилфосфорной кислоты.

Моноалкил- и моноариламиды диэтилфосфорной кислоты при действии натрия образуют легко растворимые в органических растворителях натриевые производные:

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}H + Na = (C_2H_5O)_2\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}Na + H$$

При действии на последние соединения веществ, содержащих галоиды, можно получить различные производные амидов, например:

$$C_2H_5OCOCl + Na\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 = NaCl + C_2H_5OCO\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$$

В случае фосгена и натрийметиламида диэтилфосфорной кислоты получается фосфорорганическое производное мочевины:

$$COCl_2 + 2Na\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2 = 2NaCl + (C_2H_5O)_2\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}-CO-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2.$$

Таким образом, при действии натриевого производного монометиламида диэтилфосфорной кислоты на этиловый эфир хлоругольной кислоты,

хлорангидрид диэтилкарбаминовой кислоты, фосген, этоксидихлорфосфин, двуххлористую серу, бромистый метилен, этиловый эфир бромуксусной кислоты были получены соответствующие производные амидов диэтилфосфорной кислоты. Формулы соединений, их физические константы и выходы приведены в таблице.

Таблица

Формулы соединений	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выходы в %
$CH_3CONHP(OC_2H_5)_2$	88,5—89,5 (3)	1,4375	—	40,4
$C_2H_5OCON(CH_3)—PO(OC_2H_5)_2$	95—96 (1,5)	1,4299	1,1311	54,3
$(C_2H_5)_2NCON(CH_3)—PO(OC_2H_5)_2$	112 (1)	1,4478	1,0849	46,1
$(C_2H_5O)_2P(O)—N(CH_3)—CO—N(CH_3)—P(O)(OC_2H_5)_2$	145—146,5 (0,5)	1,4505	1,2019	21,9
$C_2H_5OP[N(CH_3)—PO(OC_2H_5)_2]_2$	170 (0,5)	1,4569	1,1725	19,6
$(C_2H_5O)_2P(O)—N(CH_3)—S—N(CH_3)—P(O)(OC_2H_5)_2$	161—163 (2)	1,4600	1,1908	37,8
$(C_2H_5O)_2P(O)—N(CH_3)—CH_2—N(CH_3)—P(O)(OC_2H_5)_2$	149—150 (1)	1,4394	1,1309	11,5
$C_2H_5OCOCH_2N(CH_3)PO(OC_2H_5)_2$	112—114 (2)	1,4295	1,1048	34
$C_2H_5OCOCH_2NHP(O)(OC_2H_5)_2$	135,5 (1)	1,4390	1,1495	74

Все вещества, указанные в таблице, представляют собой бесцветные, подвижные или густой консистенции жидкости, растворимые в воде и в органических растворителях. Испытания на амбарном долгоносике показали, что эти соединения не являются инсектицидами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Действие этилового эфира пирофосфористой кислоты на ацетамид

К 12,2 г этилового эфира пирофосфористой кислоты в перегонной колбе Арбузова прибавлено 2,8 г ацетамида и смесь нагревалась в течение 15 мин. при температуре бани 120°. После нескольких перегонок выделены две основные фракции: Фр. I, т. кип. 70—71° при 10 мм; n_D^{20} 1,4085; d_4^{20} 1,0713, представляет собой диэтилфосфористую кислоту, которая должна была выделиться в результате реакции; выход ее 5 г (76,6%). Фр. II, т. кип. 88,5—89,5 при 3 мм; выход 3,4 г (40,4% от теорет.); n_D^{20} 1,4375.

Найдено %: P 17,36; 17,11
$C_6H_{14}PO_3N$. Вычислено %: P 17,31

Бесцветная жидкость с запахом ацетамида, растворима в воде и в органических растворителях.

Получение натриевого производного метиламида диэтилфосфорной кислоты

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, наливается бензин с т. кип. 75—125° по объему в 6—6,5 раз больше, чем объем взятого в реакцию амида, добавляется рассчитанное количество натрия в виде кусочков (натрий берется с некоторым избытком) и при комнатной температуре прикапывается амид. Реакция протекает энергично. Получающееся натриевое производное амида находится в растворе. После прибавления амида колба нагревается в бане при температуре 60—70° в течение 1,5—2 час. После окончания реакции, что можно узнать по прекращению выделения пузырьков водорода, избыток натрия извлекается. Количество вступившего натрия в реакцию соответствует точно вычисленному.

2. Действие этилового эфира хлоругольной кислоты на натрийметиламид диэтилфосфорной кислоты

К натриевому производному метиламида диэтилфосфорной кислоты, полученному из 15,5 г амида и 2,13 г натрия в растворе бензина и при охлаждении колбы водой, из капельной воронки прибавлен эфир хлоругольной кислоты (10 г). Тотчас выделился хлористый натрий. Для доведения реакции до конца колба с реакционной смесью нагревалась в бане при температуре 60—70° в течение 30—40 мин. После охлаждения хлористый натрий отцентрифугирован, бензин отогнан при небольшом вакууме.

Остаток в количестве 18,2 г (82,3% от теорет.) фракционировался. После двух перегонок из колбы Арбузова получено 12 г вещества (54,3% от теорет.) с т. кип. 95—96° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4299; d_4^{20} 1,1311.

Найдено %: P 13,17; 13,04
$C_8H_{18}PO_5N$. Вычислено %: P 12,97

Бесцветная, подвижная жидкость без запаха, хорошо растворяется в воде и в органических растворителях.

3. Действие хлорангидрида диэтилкарбаминовой кислоты на натрийметиламид диэтилфосфорной кислоты

8 г хлорида прибавлено к натрийамиду, приготовленному из 9,86 г метиламида диэтилфосфорной кислоты и 1,35 г натрия в растворе бензина. После окончания реакции получено сырого продукта 13,1 г (81,2%). В результате трех перегонок получено 7,3 г вещества (46,1%) с т. кип. 112—113° (1 мм); n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 1,0849.

Найдено %: P 11,86; 11,74
$C_{10}H_{23}PO_4N_2$. Вычислено %: P 11,65

Бесцветная, подвижная жидкость, без запаха, растворима в воде.

4. Действие фосгена на натрийметиламид диэтилфосфорной кислоты

5,4 г фосгена в растворе 12 мл толуола прибавлено к натриевому производному метиламида диэтилфосфорной кислоты (из 17,4 г амида и 2,4 г натрия) в растворе бензина. Получено сырого продукта в виде желтой, подвижной жидкости в количестве 15 г (82%). При перегонке получены фракции: фр. I, т. кип. 90—145° (1 мм) 3,8 г и фр. II, т. кип. 145—160° (1 мм) 8,5 г.

Из фр. II выделено 4,1 г (21,9%) вещества с т. кип. 145—146,5° (0,5 мм); n_D^{20} 1,4505 d_4^{20} 1,2019.

Найдено %: P 17,31; 17,07
$C_{11}H_{26}P_2O_7N_2$. Вычислено %: P 17,22

Бесцветная, густая жидкость без запаха, хорошо растворима в воде и в органических растворителях.

5. Действие этоксидихлорфосфина на натриевое производное метиламида диэтилфосфорной кислоты

В реакцию взято 6,6 г этоксидихлорфосфина, 15 г метиламида диэтилфосфорной кислоты и 2,06 г натрия. Получено сырого продукта 14,9 г (81,4%). После двух перегонок из колбы Арбузова выделено чистого продукта 3,6 г (19,6%) с т. кип. 170° (1 мм); n_D^{20} 1,4569; d_4^{20} 1,1725.

Найдено %: P 22,63; 22,75
$C_{12}H_{25}O_7P_3N_2$. Вычислено %: P 22,79

Довольно подвижная жидкость без цвета и запаха; растворима в воде и в органических растворителях.

6. Действие двуххлористой серы на натриевое производное метиламида диэтилфосфорной кислоты

Взято 15 г метиламида диэтилфосфорной кислоты, 2,34 г натрия, 5,23 г двуххлористой серы. Получено сырого продукта в виде жидкости темно-вишневого цвета 15,1 г (81,5%).

Первая разгонка из колбы Арбузова:

Фр. I, т. кип. 96—160°; 3 г
Фр. II, т. кип. 160—172°; 10 г

Из фр. II получено 7 г вещества (37,8%) с т. кип. 161—163° (2 мм); n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,1908.

Найдено %: P 16,62; 16,74
$C_{10}H_{26}O_6P_2SN_2$. Вычислено %: P 17,03

Желтая, довольно подвижная жидкость без запаха, растворима в органических растворителях и в воде.

7. Действие бромистого метилена на натрийметиламид диэтилфосфорной кислоты

9,16 г бромистого метилена прибавлено к натрийметиламиду диэтилфосфорной кислоты (из 17,6 г амида и 2,42 г натрия в растворе бензина). Реакция начинается при температуре в бане ~ 70°. Нагревание реакционной смеси проводилось в течение 1,5 часа при температуре в бане 85—95° и при механическом перемешивании. Получено сырого продукта 13 г (71,4%) в виде желтой, подвижной жидкости.

В результате первой перегонки из колбы Арбузова получены фракции:

Фр. I, т. кип. 60—120° (2 мм); 4,1 г
Фр. II, т. кип. 120—150° (1 мм); 6 г
Остаток 1,5 г

Фр. I перегонялась, но выделить чистого вещества не удалось.

Из фр. II после перегонки получено 2,1 г вещества (11,5%) с т. кип. 149—150° (1 мм); n_D^{20} 1,4394; d_4^{20} 1,1309.

Анализ фр. II с т. кип. 149—150° (1 мм):

Найдено %: P 18,01; 17,78
$C_{11}H_{28}O_6P_2N_2$. Вычислено %: P 17,91

Бесцветная, подвижная жидкость без запаха.

8. Действие этилового эфира бромуксусной кислоты на натрийметиламид диэтилфосфорной кислоты

В реакцию взято: 15,36 г этилового эфира бромуксусной кислоты, 15 г монометиламида диэтилфосфорной кислоты, 2,1 г натрия и в качестве растворителя бензин. После прибавления бромуксусного эфира к натрийамиду реакционная смесь выдерживалась в течение 1 часа при комнатной температуре и 30 мин. при 60—80° в бане. Получено сырого продукта 18,5 г (81,5%) в виде темнокоричневой жидкости.

В результате первой перегонки при 2 мм получены фракции:

Фр. I, т. кип. до 108°; 2,2 г
Фр. II, т. кип. 108—115°; 11,5 г
Остаток 4 г

Из фр. II после перегонки получено 7,7 г (34%) вещества с т. кип. 112—114° (2 мм); n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 1,1048.

Найдено %: P 12,26; 12,47
$C_9H_{20}O_5PN$. Вычислено %: P 12,25

Бесцветная жидкость, без запаха, растворима в воде.

9. Действие хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты на этиловый эфир аминоуксусной кислоты

К этиловому эфиру глицина 21,7 г (2,07 мол.) в растворе эфира прибавлен хлорангидрид диэтилфосфорной кислоты 17,58 г (1 мол.). После одночасового перемешивания при комнатной температуре осадок хлористоводородного эфира глицина отфильтрован и промыт эфиром. После удаления растворителя остаток 26,6 г.

В результате двух перегонок из колбы Арбузова получено 18 г (74%) продукта с т. кип. 135,5° (1 мм); n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 1,1495.

Найдено %: P 13,15; 13,16
$C_8H_{18}O_5PN$. Вычислено %: P 12,97

Без запаха, бесцветная, густой консистенции жидкость, растворимая в воде и в органических растворителях.

ВЫВОД

Описаны некоторые N-замещенные амиды диэтилфосфорной кислоты, полученные путем взаимодействия различных галоидных соединений с натриевым производным метиламида диэтилфосфорной кислоты.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
16. I. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Steinkopf, J. prakt. Chem. 81, 233—253 (1910).
2. E. Aubel, W. S. Reich, C. r. 195, 183 (1932); G. M. Kosolapoff, Organophosphorous Compounds, 1950, стр. 293.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Б. А. АРБУЗОВ, П. И. АЛИМОВ, М. А. ЗВЕРЕВА, И. Д. НЕКЛЕСОВА, М. А. КУДРИНА

СИНТЕЗ АМИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Изучение инсектицидных свойств органических производных пирофосфорной кислоты и ее сернистых аналогов показало, что соединения этого типа являются эффективными в борьбе со многими вредителями сельскохозяйственных культур [1]. В указанных соединениях, представляющих собой ангидриды соответствующих кислот, связь между двумя атомами фосфора осуществляется через кислород или серу:

$$>\underset{\underset{O(S)}{\parallel}}{P}-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}< \qquad >\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}-S-\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}<$$

В связи с этим нам представлялось интересным синтезировать такой тип соединений, в которых два атома фосфора соединялись бы через азот

$$>\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}-NR-\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}<,$$

и исследовать их инсектицидные свойства.

Соединения подобного типа можно получить, если действовать хлорангидридами органических производных фосфорной, тиофосфорной и других кислот на натриевые производные моноалкиламидов диэтилфосфорной кислоты, например:

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}-\underset{\underset{R}{|}}{N}Na + Cl\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}(OC_2H_5)_2 = (C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}-\underset{\underset{R}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}(OC_2H_5)_2 + NaCl$$

Моноалкил- и моноариламиды диэтилфосфорной кислоты при действии натрия легко образуют металлические производные, хорошо растворимые в органических растворителях. В наших опытах такими растворителями являлись бензин с т. кип. 75—125° и в одном случае бензол. По приведенной выше реакции нами было получено несколько веществ указанного типа.

Инсектицидное действие синтезированных веществ было испытано на амбарном долгоносике. Испытания эти производились по следующей методике. На вращающийся диск, находящийся под стеклянным колпаком, ставились стаканчики с амбарными долгоносиками и затем при помощи воздуходувки и пульверизатора насекомые опрыскивались водным раствором препарата определенной концентрации. Наблюдения за долгоносиками, подвергшимися опрыскиванию, и контрольными велись в течение семи дней. В таблице приводятся формулы соединений, их физические константы, выходы и сравнительная токсичность для амбарного долгоносика. Для сравнения инсектицидной активности соединений в таблице приво-

Таблица

№ по пор.	Формулы соединений	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выходы в % от теорет.	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании	
						конц. в %	гибель в % к 7 суткам
1	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(CH_3)-P(O)(OC_2H_5)_2$	138—139 (3)	1,4353	1,1666	46,3	0,05	90
2	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(CH_3)-P(O)[N(CH_3)_2]_2$	147—149 (3)	1,4621	1,0452	35	0,1	85
3	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(CH_3)-P(OC_2H_5)_2$	104—106 (1)	1,4435	1,1045	43,4	0,1 0,2	60 90
4	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(CH_3)-P(O)(N(CH_3)_2)(OC_2H_5)$	139—141 (1,5)	1,4453	1,3831	62	0,2	80
5	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(CH_3)-P(S)(OC_2H_5)_2$	120 (1)	1,4656	1,0420	36,5	0,1	25
6	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(C_2H_5)-P(O)(OC_2H_5)_2$	123—124 (1)	1,4359	1,1468	52,15	0,1 0,2	80 100
7	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(C_2H_5)-P(O)[N(CH_3)_2]_2$	138—139 (2)	1,4609	1,1345	50,9	0,1 0,2	60 100
8	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(C_4H_9)-P(O)(OC_2H_5)_2$	Технический	—	—	—	0,01 0,05 0,1 0,1	80 100 100 60
9	$(C_2H_5O)_2P(O)-N(C_6H_5)-P(O)(OC_2H_5)_2$	Технический	—	—	—		
10	$(C_2H_5O)_2P(S)-O-P(O)(OC_2H_5)_2$	127,5—128,5 (1)	1,4523	1,1930	—	0,005	100

дится результат действия на амбарного долгоносика этилового эфира монотиопирофосфорной кислоты (№ 10), известного и весьма эфективного инсектицида, но неудобного для широкого применения вследствие его высокой токсичности для теплокровных животных.

Вещества, указанные в таблице, представляют собой бесцветные, подвижные жидкости, растворимые в воде и в органических растворителях. Как видно из таблицы, инсектицидная активность полученных соединений ниже, чем у тетраэтилмонотиопирофосфата (№ 10). Наибольшую эффективность показал препарат № 8— монобутиламид ди-диэтилфосфорной кислоты. При концентрации, равной 0,05 % (водный раствор препарата), полная гибель долгоносиков наступала через 4 часа; от 0,1 %— через 2 часа. Этот препарат в чистом виде не был получен, испытанию подвергался технический продукт. Возможно, что такая высокая инсектицидность (по сравнению с другими соединениями этого типа) обусловлена не чистым веществом, а посторонними примесями. Очень низкую токсичность показал препарат № 5— монометиламид диэтилфосфорной и диэтилтиофосфорной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение натриевого производного алкиламида диэтилфосфорной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, под слоем бензина с т. кип. 75—125°, количество которого берется в 6—6,5 раз по объему больше, чем взятого в реакцию амида, помещается рассчитанное количество натрия в виде кусочков (количество натрия бралось с некоторым избытком) и к нему из капельной воронки прикапывается алкиламид диэтилфосфорной кислоты. Реакция наступает тотчас при комнатной температуре. После прибавления амида реакционная колба нагревается еще в течение 1,5—2 часов на водяной бане. После окончания реакции раствор натрийалкиламида охлаждается, избыток натрия извлекается. Количество вступившего в реакцию натрия точно соответствует вычисленному.

1. Монометиламид ди-диэтилфосфорной кислоты

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$$

К натрийметиламиду диэтилфосфорной кислоты, полученному из 15 г амида, 2,1 г натрия в растворе бензина, при перемешивании и охлаждении водой в течение 20 мин. прибавлялся хлорангидрид диэтилфосфорной кислоты. После прибавления хлорида перемешивание смеси производилось некоторое время при комнатной температуре, а затем при температуре 60° в бане в течение 20—30 мин. Хлористый натрий отделялся на центрифуге, растворитель отгонялся при слабом вакууме, а оставшаяся жидкость в количестве 23,5 г (86,3 % от теорет.) перегонялась. После двух перегонок из колбы Арбузова выделена чистая фракция с т. кип. 138—139° (3 мм) в количестве 12,6 г (46,3 %); n_D^{20} 1,4353; d_4^{20} 1,1666.

Найдено %: P 20,7; 20,71
$C_9H_{23}P_2NO_6$. Вычислено %: P 20,46

Бесцветная, легко подвижная жидкость без запаха; растворима в воде, в эфире.

2. Монометиламид диэтилфосфорной и тетраметилдиамида фосфорной кислот

$$\underset{\displaystyle\overset{\|}{O}}{(C_2H_5O)_2P} - \underset{\displaystyle\overset{|}{CH_3}}{N} - \underset{\displaystyle\overset{\|}{O}}{P}[N(CH_3)_2]_2$$

Соединение получено при действии 15 г хлорангидрида тетраметилдиамида фосфорной кислоты на натриевое производное метиламида диэтилфосфорной кислоты (натриевое производное приготовлено из 14,7 г амида и 2,02 г натрия в растворе бензина). Сырой продукт в количестве 22,2 г (83,7%) перегонялся в вакууме при 2,5 мм из колбы Арбузова. Выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 111—142°; 4 г
Фр. II, т. кип. 142—144°; 1,5 г
Фр. III, т. кип. 144—148°; 13,9 г
Остаток 2 г

После разгонки фр. III получено 9,3 г (35% от теорет.) вещества с т. кип. 147—149° при 3 мм; n_D^{20} 1,4621; d_4^{20} 1,0452.

Анализ фракции с т. кип. 147—149° (3 мм):

Найдено %: Р 20,95; 20,87
$C_9H_{25}P_2N_3O_4$. Вычислено %: Р 20,59

Бесцветная, легко подвижная жидкость, хорошо растворима в воде и бензине.

3. Монометиламид диэтилфосфорной и диэтилфосфористой кислот

$$\underset{\displaystyle\overset{\|}{O}}{(C_2H_5O)_2P} - \underset{\displaystyle\overset{|}{CH_3}}{N} - P(OC_2H_5)_2$$

Взято 15 г метиламида диэтилфосфорной кислоты, 2,1 г натрия, 14,1 г хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты. Реакция проводилась в бензине. Получено сырого продукта в виде темножелтой жидкости — 22,2 г (86% от теорет.). Первая разгонка из колбы Арбузова при 2 мм:

Фр. I, т. кип. 42—110°; 2 г
Фр. II, т. кип. 110—117°; 17,5 г
Остаток 2 г

При перегонке фр. II (17,5 г) получено чистого продукта 11,2 г (43,4%); т. кип. 104—106° (1 мм); n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 1,1045.

Найдено %: Р 21,36; 21,35
$C_9H_{23}P_2NO_5$. Вычислено %: Р 21,6

Бесцветная, легко подвижная жидкость со слабым запахом эфиров фосфористой кислоты; растворима в воде.

4. Монометиламид диэтилфосфорной и диметиламида этилфосфорной кислот

$$\underset{\displaystyle\overset{\|}{O}}{(C_2H_5O)_2P} - \underset{\displaystyle\overset{|}{CH_3}}{N} - \underset{\displaystyle\overset{\|}{O}\ \ OC_2H_5}{P}\!\!\overset{(NCH_3)_2}{}$$

Получался аналогично предыдущему из 15,6 г монометиламида диэтилфосфорной кислоты, 2,15 г натрия и 16,1 г хлорангидрида диметиламида этилфосфорной кислоты. Получено сырого продукта 24,1 г

(85,4%). После двух перегонок выделена фракция с т. кип. 139—141° (1,5 мм) в количестве 17,5 г (62% от теорет.); n_D^{20} 1,4453; d_4^{20} 1,3831.

Найдено %: P 20,51; 20,46
$C_9H_{24}P_2N_2O_5$. Вычислено %: P 20,52

Бесцветная; легко подвижная жидкость; растворима в воде, в эфире; плохо в бензине.

5. Монометиламид диэтилфосфорной и диэтилтиофосфорной кислот

$$(C_2H_5O)_2\underset{\displaystyle O}{\overset{}{\underset{\|}{P}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle S}{\underset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$$

В реакцию взято хлорангидрида диэтилтиофосфорной кислоты 13 г, монометиламида диэтилфосфорной кислоты 11,5 г, натрия 1,58 г. Опыт проводился в тех же условиях, как и предыдущие. Получено сырого продукта в виде темножелтой жидкости 19 г (86,7% от теорет.) В результате первой разгонки при 1,5 мм получены фракции:

Фр. I, т. кип. 64—110°; 3,6 г
Фр. II, т. кип. 110—135°; 10,8 г
Остаток 3 г

При перегонке фр. II получено 8 г (36,5%) вещества с т. кип. 120° (1 мм); n_D^{20} 1,4656; d_4^{20} 1,0420.

Найдено %: P 19,42; 19,34
$C_9H_{23}P_2NSO_5$. Вычислено %: P 19,43

Подвижная, окрашенная в желтый цвет жидкость, очень мало растворима в воде, хорошо — в органических растворителях.

6. Моноэтиламид ди-диэтилфосфорной кислоты

$$(C_2H_5O)_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{P}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2$$

Условия реакции описаны в предыдущих опытах. 15 г моноэтиламида диэтилфосфорной кислоты, 1,9 г натрия и 14,3 г хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты. Получено сырого продукта в виде темножелтой жидкости 22,6 г (86%). В результате двух перегонок получено 13,7 г (52,15% от теорет.) вещества с т. кип. 123—124° (1 мм).

Найдено %: P 19,94; 19,96
$C_{10}H_{25}P_2NO_6$. Вычислено %: P 19,56

Бесцветная, легко подвижная жидкость, хорошо растворимая в воде.

7. Этиламид диэтилфосфорной и тетраметилдиамида фосфорной кислот

$$(C_2H_5O)_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{P}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{P}}[N(CH_3)_2]_2$$

В реакцию взято моноэтиламида диэтилфосфорной кислоты 15 г, натрия 1,9 г, хлорангидрида тетраметилдиамида фосфорной кислоты 14,12 г. Сырого продукта получено 23,1 г (83,5%). После двух перегонок получена фракция с т. кип. 138—139° (2 мм). Выход 13,3 г, или 50,9% от теоретического количества; n_D^{20} 1,4609; d_4^{20} 1,1345.

Найдено %: P 19,94; 20,04
$C_{10}H_{27}P_2N_3O_4$. Вычислено %: P 19,68

Бесцветная, довольно подвижная жидкость, хорошо растворяется в воде в эфире.

8. Получение фениламида ди-диэтилфосфорной кислоты

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OC_2H_5)_2$$

К натриевому производному фениламида диэтилфосфорной кислоты, полученному из 20 г амида и 2 г натрия в растворе бензола, прибавлен 15,1 г хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты при комнатной температуре. Реакция заканчивалась при нагревании колбы в водяной бане в течение одного часа. Для удаления хлористого натрия бензольный раствор продукта обрабатывался водой, раствор высушивался хлористым кальцием, растворитель удалялся в вакууме. В остатке довольно подвижная жидкость темновишневого цвета. Жидкость не кристаллизовалась при стоянии и при перегонке разлагалась.

ВЫВОДЫ

1. Получен ряд фосфорорганических соединений общего вида

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{R}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}R'_2$$

где R—CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5; R′— C_2H_5O; $N(CH_3)_2$, и описаны их некоторые свойства.

2. Испытания на амбарном долгоносике показали, что соединения этого типа являются инсектицидами.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
16.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шрадер, Усп. хим. 22, 6, 712—761 (1953); Н. Н. Мельников, Усп. хим. 22, 3, 253—278 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. С. ЛАНДСБЕРГ, А. Ф. ПЛАТЭ, А. Л. ЛИБЕРМАН,
Е. А. МИХАЙЛОВА, Х. Е. СТЕРИН, Т. Ф. БУЛАНОВА,
Г. А. ТАРАСОВА, В. Т. АЛЕКСАНЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ.

СООБЩЕНИЕ 6. КАРАЧУХУРСКИЙ БЕНЗИН

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования индиви-уального углеводородного состава бензина с концом кипения 150° з малосернистой карачухурской нефти нижнего отдела. Исследование роводилось ранее описанным комбинированным методом [1], использо-анным при исследовании двух бензинов из нефтей казанбулакского ме-торождения [2], двух сураханских бензинов [3], бензина из туймазин-кой нефти [4] и бензина из эмбенской нефти [5]. Так же, как и в случае ураханских бензинов, исследованный в настоящей работе бензин не вы-елялся из нефти перегонкой непосредственно в лаборатории, а был олучен в готовом виде из Азербайджанского научно-исследовательского нститута нефтеперерабатывающей промышленности им. В. В. Куйбы-ева (АзНИИНП).

В результате проведенного исследования карачухурский бензин ыл расшифрован на 85,4%. Всего в нем было найдено 64 углеводорода, одержание которых было опре-елено количественно. Распреде-ение их по классам показано в абл. 1.

Таблица 1

Распределение найденных углеводородов по классам

Класс углеводородов	Число углеводородов в бензине
Парафины	32
Циклопентаны	12
Циклогексаны	14
Ароматические	6
	64

При дальнейшем изложении сследуемый бензин для краткости бозначен ЦЧ-1. Буквенные обо-начения фракций приняты такие ке, как и в упомянутых выше аботах [1—5].

Содержание всех индивиду-льных углеводородов, найденных бензине, вычислено в весовых роцентах на цельный бензин, т. е. т начала кипения до 150°, и риведено в табл. 2. В этой же аблице дан общий количественный баланс исследования. В табл. 2 также риведен групповой состав карачухурского бензина с учетом в отдель-ости парафинов нормального и разветвленного строения, а также в тдельности циклопентановых и циклогексановых углеводородов.

Как видно из табл. 2, бензин из карачухурской нефти нижнего отдела одержит 35,5% парафиновых и 33,5% нафтеновых углеводородов. Па-афино-нафтеновая часть бензина ЦЧ-1 содержит 51,5% парафинов 48,5% нафтенов. Нафтеновая часть состоит на 30,7% из циклопента-овых и на 69,3% — из циклогексановых углеводородов, т. е. отношение иклопентановых углеводородов к циклогексановым составляет 0,44.

Таблица 2

Индивидуальные углеводороды, найденные в бензине ЦЧ-1

Наименование углеводородов	Содержание в % по весу на ЦЧ-1	Наименование углеводородов	Содержание в % по весу на ЦЧ-1
Парафиновые углеводороды			
н. Бутан	0,14	2-Метилгептан	2,10
н. Пентан	1,18	3-Метилгептан	3,37
2-Метилбутан	0,13	4-Метилгептан	0,64
н. Гексан	3,17	2,2-Диметилгексан	0,36
2-Метилпентан	1,00	2,3-Диметилгексан	0,40
3-Метилпентан	0,83	2,5-Диметилгексан	0,74
2,2-Диметилбутан	0,11	3-Этилгексан	0,63
2,3-Диметилбутан	0,06	н. Нонан	+
н. Гептан	4,26	2-Метилоктан	1,01
2-Метилгексан	1,47	3-Метилоктан	1,01
3-Метилгексан	1,17	4-Метилоктан	0,50
2,2-Диметилпентан	0,20	2,3-Диметилгептан	2,84
2,4-Диметилпентан	0,49	2,5-Диметилгептан	1,33
3,3-Диметилпентан	0,20	2,2,4-Триметилгексан	0,24
3-Этилпентан	0,24	2,3,5-Триметилгексан	0,24
н. Октан	5,24	2,4,4-Триметилгексан	0,23
		Всего	35,53
Циклопентановые углеводороды			
Циклопентан	0,39	Изопропилциклопентан	0,22
Метилциклопентан	1,20	$1^c,2^t,3^c$-Триметилциклопентан	0,50
Этилциклопентан	1,35	$1^t,2^c,3^c$-Триметилциклопентан	0,49
1,1-Диметилциклопентан	0,62	$1^c,2^t,4^c$-Триметилциклопентан	0,76
цис-1,2-Диметилциклопентан	0,20	Прочие гомологи циклопентана	1,48
транс-1,2-Диметилциклопентан	1,38		
1,3-Диметилциклопентан	1,25		
н. Пропилциклопентан	0,44		
		Всего	10,28
Циклогексановые углеводороды			
Циклогексан	2,46	1-Метил-3-этилциклогексан	0,81
Метилциклогексан	7,99	1-Метил-4-этилциклогексан	0,41
Этилциклогексан	4,24	1,1,3-Триметилциклогексан	1,62
1,1-Диметилциклогексан	0,40	1,2,3-Триметилциклогексан	0,13
1,2-Диметилциклогексан	1,55	1,2,4-Триметилциклогексан	0,27
1,3-Диметилциклогексан	1,69		
1,4-Диметилциклогексан	0,85		
н. Пропилциклогексан	0,41		
1-Метил-2-этилциклогексан	0,41		
		Всего	23,24
Ароматические углеводороды			
Бензол	1,03	*o*-Ксилол	1,96
Толуол	5,62	*m*-Ксилол	3,93
Этилбензол	2,46	*p*-Ксилол	1,37
		Всего	16,37

Расшифровано в % на ЦЧ-1	85,42
Остались нерасшифрованными	4,59
Остатки в колбах при разгонках	2,69
Потери *	7,30
Всего в % на ЦЧ-1	100,00

Групповой состав бензина ЦЧ-1 (в % на бензин)

Парафины нормальные	13,99
Парафины с третичным атомом углерода	20,20
Парафины с четвертичным атомом углерода	1,34
Циклопентаны	10,28
Циклогексаны	23,24
Ароматика	16,37

Отношения между парафиновыми углеводородами нормального строения следующие (считая все нормальные парафины за 100%): бутана 1%, пентана 8,4%, гексана 22,7%, гептана 30,4% и октана 37,5%. Имеется также н. нонан, который количественно определен не был. Если принять все парафиновые углеводороды разветвленного строения состава C_6 за 100%, то оказывается, что среди них метилпентанов 91,5%, а диметилбутанов только 8,5%.

В бензине из карачухурской нефти нижнего отдела, как и в других ранее исследованных нами бензинах, весьма немного циклопентана. Если принять все количество циклопентановых углеводородов за 100, то оказывается, что циклопентана 3,8%, метилциклопентана 11,7%, этилциклопентана и диметилциклопентанов 46,7% и циклопентановых углеводородов состава C_8 23,4%. Среди циклогексановых углеводородов основное количество составляют углеводороды C_7 и C_8. Так, если принять все количество циклогексановых углеводородов за 100%, то оказывается, что циклогексана 10,6%, метилциклогексана 34,3%, циклогексановых углеводородов C_8 37,6% и C_9 17,5%.

Среди ароматических углеводородов, так же как и в случае большинства ранее исследованных бензинов, больше всего углеводородов C_8, т. е. ксилолов и этилбензола. Так, бензола 6,3%, толуола 34,3%, ксилольной фракции 59,4% (считая все ароматические углеводороды за 100%). В ксилольной фракции больше всего *m*-ксилола. Если принять ароматическую фракцию C_8 за 100%, то содержание этилбензола оказывается равным 26%, *m*-ксилола 40%, *o*-ксилола 20% и *p*-ксилола 14%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Образец бензина (n_D^{20} 1,4219; d_4^{20} 0,7526; анилиновая точка 43,7°; содержание непредельных 1,3%; содержание серы 0,034% по весу) рассматривался как широкая фракция ШЧ-1 и разгонялся на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок. Результаты разгонки приведены в табл. 3 и на фиг. 1. Газовой части при этой разгонке не выделилось. Легкая и основная фракции составили цельный бензин (ЦЧ-1), количество которого равно 1637 г.

* В том числе небольшие количества сернистых соединений, содержавшихся в исходном бензине.

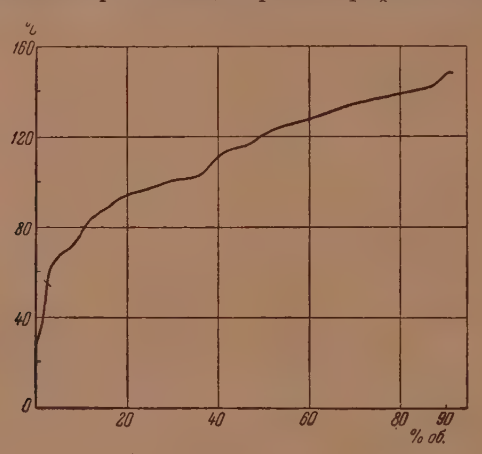
** В проведении данного исследования принимали участие лаборанты Т. В. Лапшина, К. Г. Рябова и Г. С. Тайц.

Таблица 3

Результаты разгонки бензина ШЧ-1

Наименование фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	Содержание фракции в % по весу	
			на ШЧ-1	на ЦЧ-1
Взято для перегонки	—	1780	100,00	—
ЛЧ-1, легкая фракция . . .	23,8— 55,5	36	2,02	2,20
АЧ-1, основная фракция . . .	55,5—150,0	1601	89,94	97,80
Остаток	выше 150	119	6,69	—
Потери	—	24	1,35	—

Исследование легкой фракции. После удаления сернистых соединений при помощи хроматографической адсорбции (по-



Фиг. 1. Кривая разгонки бензина ШЧ-1

тери составили 0,05% на ЦЧ-1) легкая фракция ЛЧ-1 была перегнана на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок, причем одновремен-

Таблица 4

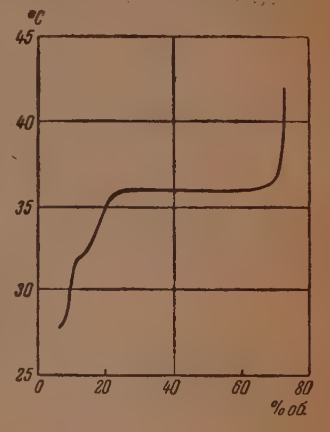
Результаты разгонки легкой части ЛЧ-1

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракций в % по весу	
					на ЛЧ-1	на ЦЧ-1
Взято для разгонки		34,1			100,00	2,14
	Бутан (в змеевике)	2,2	—	—	6,45	0,14
I	27,7—32,0	2,1	1,3528	0,6163	6,16	0,13
II	32 0—42,0	18,75	1,3572	0,6244	54,98	1,18
	Остаток	7,9			23,17	0,50
	Потери	3,15			9,24	0,20

но с отбором фракций снималась кривая разгонки (фиг. 2). Количество полученных фракций и их свойства приведены в табл. 4

Как видно из табл. 4, константы фр. I отвечают константам 2-метилбутана (т. кип. 27,85°; n_D^{20} 1,3537; d_4^{20} 0,6197), а константы фр. II близки к константам н. пентана, который имеет т. кип. 36,07°; n_D^{20} 1, 3575; d_4^{20} 0,6262. Остаток от разгонки ЛЧ-1 после удаления флуоресцирующих примесей хроматографической адсорбцией (n_D^{20} 1,3887; d_4^{20} 0,7157) был исследован по методу комбинационного рассеяния света. Результаты приведены в табл. 5. В настоящем сообщении мы публикуем частоты и визуально оцененные интенсивности линий спектров узких фракций. На основании этих данных установлен качественный состав фракций.

Спектр остатка: Δν (см$^{-1}$)*; 325(1ш); 392(0); 445(3); 478(1); 505(0); 711(4); 731(1); 752(1ш); 785(1); 813(4ш); 866(0); 887(9ш); 924(0д); 936(1); 949(0); 960(0); 969(0); 983(0); 1017(2); 1028(6ш); 1038(3); 1053(1); 1101(1); 1146(3ш); 1173(2ш); 1213(2шф); 1222(0); 1249(2ш); 1274(0ш); 1282(1); 1299(3ш); 1309(4); 1339(1ш); 1364(0).



Фиг. 2. Кривая разгонки легкой фракции ЛЧ-1

Для количественных определений снимались повторно спектры фракций и эталонного углеводорода и некоторые линии измерялись по правилам фотографической фотометрии.

О т д е л е н и е   а р о м а т и ч е с к и х   у г л е в о д о р о д о в   о т   с м е с и   п а р а ф и н о в   и   н а ф т е н о в   в   о с н о в н о й   ф р а к ц и и   АЧ-1. Из фракции А (n_D^{20} 1,4217; d_4^{20} 0,7481; анилиновая точка 42,5°; содержание серы 0,03%; содержание непредельных 1,2%) была выделена ароматика при помощи хроматографической адсорбции на силикагеле. В табл. 6 приводятся количества как фактически выделенные, так и исправленные, т. е. взятые с учетом того, что было израсходовано для проведения качественных реакций на ароматику и определения показа-

Таблица 5

Результаты оптического исследования остатка легкой части ЛЧ-1

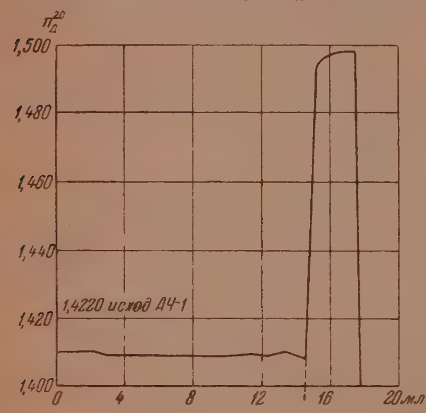
Найдены углеводороды	Содержание в вес. %	
	на остаток	на цельный бензин ЦЧ-1
Остаток	100	0,50
Циклопентан	55	0,28
2-Метилпентан	10	0,05
3-Метилпентан	20	0,10
2,2-Диметилбутан	10	0,05
2,3-Диметилбутан	5	0,02

* Цифры в скобках—интенсивности в визуальной десятибалльной шкале; буквы обозначают: ш — широкая линия; р — резкая; д — двойная, ф — фон.

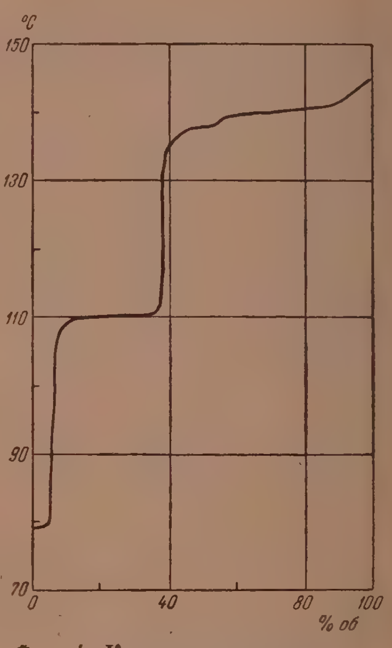
теля преломления. Там же даны результаты разделения; кроме того, на фиг. 3 приведена кривая, показывающая изменение показателя преломления при пропускании 18 мл фракции А через 30 г силикагеля.

Деароматизированная фракция ВЧ-1 не содержала ни серы, ни непредельных углеводородов; ароматическая фракция, содержавшая серу, была повторно пропущена через колонку с силикагелем. Выделенные фракции имели следующие свойства: БЧ-1: n_D^{20} 1,4978; d_4^{20} 0,8666; ВЧ-1: n_D^{20} 1,4092; d_4^{20} 0,7348; анилиновая точка 58,9°.

Исследование ароматики БЧ-1. Ароматические углеводороды (фр. БЧ-1) разгонялись на колонке эффективностью около 40 теоретических тарелок на бензольную, толуольную и ксилольную фракции с одновременным снятием кривой разгонки (фиг. 4). Чтобы отогнать до конца всю ксилольную фракцию, к концу перегонки в колбу добавлялся чистый декалин.



Фиг. 3. Кривая изменения показателя преломления при хроматографическом разделении фракции АЧ-1



Фиг. 4. Кривая разгонки ароматической фракции БЧ-1

Таблица 6

Хроматографическое разделение фракции АЧ-1

Взято фракции АЧ-1 в г	Результаты разделения: ароматика БЧ-1, факт. в г	испр. в г	в % на АЧ-1	в % на ЦЧ-1	парафино-нафтеновая часть ВЧ-1, факт. в г	испр. в г	в % на АЧ-1	в % на ЦЧ-1	потери, в г	в % на АЧ-1	в % на ЦЧ-1
1135,58	191,77	198,44	17,47	17,09	925,34	327,16	81,65	79,85	9,98	0,88	0,86

Ниже приведен спектр комбинационного рассеяния ксилольной фракции:

Δν (см⁻¹): 207(2); 231(4); 256(2); 279(3); 311(2); 457(3р); 486(1); 504(2); 515(4); 537(7р); 582(5р); 623(1); 644(1); 727(8р); 734(8р); 770(3); 788(0); 813(2); 830(5); 858(0); 1001(9); 1031(3); 1053(6); 1096(2д); 1158(4ш); 1170(3ш); 1205(6): 1222(6); 1250(7); 1263(2); 1310(0ш); 1378(7).

Результаты разгонки ароматики БЧ-1 и свойства фракций приведены в табл. 7.

Таблица 7

Разгонка ароматики БЧ-1

№ фракций	Пределы кипения в °C при 760 мм	Вес фракции в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в вес. %	
					на БЧ-1	на ЦЧ-1
Взято для разгонки		187,4	1,4978	0,8666	100,00	17,09
I	74,1— 99,9	11,3	1,4970	0,8695	6,03	1,03
II	99,9—128,0	60,5	1,4937	0,8664	32,28	5,52
III	128,0—143,4	107,7	1.4991	0,8680	57,47	9,82
	Остаток	2,0			1,07	0,18
	Потери	5,9			3,15	0,54

Как видно из данных табл. 7, по своим физическим свойствам фр. I можно рассматривать как бензольную, а фр. II как толуольную, и можно принять, что количества этих фракций отвечают содержанию бензола и толуола в бензине. Результаты оптического анализа фракции III приведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты оптического анализа фракции III

	Содержание углеводорода в % по весу	
	на фр. III	на ЦЧ-1
Фракция III	100	9,82
Толуол	1	0,10
o-Ксилол	20	1,96
m-Ксилол	40	3,93
p-Ксилол	14	1,37
Этилбензол	25	2,46

Дегидрогенизация циклогексановых углеводородов. С целью превращения циклогексановых углеводородов в ароматические парафино-нафтеновая фракция ВЧ-1 подвергалась каталитической дегидрогенизации, для чего она пропускалась над железо-платиновым катализатором при 300° с объемной скоростью 0,9—1,0 л на 1 л катализатора в час (при той же температуре и объемной скорости 0,94 катализатор дегидрировал циклогексан на 90%). Дегидрогенизация ВЧ-1 прошла полностью за одно пропускание. Из 651,3 г ВЧ-1 было получено 611, 8 г катализата ГЧ-1 (611,3 г фактически собранного и 0,5 г израсходованного на пробы) или 93,94% на ВЧ-1. При пересчете на ЦЧ-1 фракция ГЧ-1 составляет 75,01%.

Потери (39,5 г, т. е. 6,06% на ВЧ-1, или 4,84% на ЦЧ-1) включают в себя водород, выделяющийся при дегидрогенизации циклогексановых углеводородов, количество которого не определялось. После работы катализатор сохранил свою активность при проверке на дегидрогенизацию циклогексана.

Физические свойства исходной фракции ВЧ-1 и полученного после дегидрогенизации катализата ГЧ-1 следующие:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °C
ВЧ-1	1,4092	0,7348	58,9
ГЧ-1	1,4248	0,7543	39,5

Катализат ГЧ-1 содержал небольшое количество непредельных углеводородов — 1,4%.

Разделение катализата ГЧ-1 на ароматические углеводороды и смесь парафинов и циклопентанов. Катализат ГЧ-1 подвергался хроматографическому адсорбционному разделению на фракцию ароматики ДЧ-1 и парафино-циклопентановую фракцию ЕЧ-1. Результаты разделения катализата ГЧ-1 приведены в табл. 9.

Таблица 9

Хроматографическое разделение катализата ГЧ-1

Взято катализата ГЧ-1 в г	Результаты разделения										
	ароматика ДЧ-1				парафино-циклопентановая часть ЕЧ-1				потери		
	факт. в г	испр. в г	в % на ГЧ-1	в % на ЦЧ-1	факт. в г	испр. в г	в % на ГЧ-1	в % на ЦЧ-1	в г	в % на ГЧ-1	в % на ЦЧ-1
588,22	152,59	158,06	26,87	20,16	421,10	421,73	71,70	53,78	8,43	1,43	1,07

Выделенные фракции ДЧ-1 и ЕЧ-1 после отгонки пентана имели следующие свойства:

	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °C
ДЧ-1	1,4970	0,8666	—
ЕЧ-1	1,4029	0,7195	65,5

Исследование ароматики ДЧ-1. Фракция ДЧ-1 разгонялась на колонке эффективностью около 40 теоретических тарелок (аналогично ароматике БЧ-1). Результаты разгонки, свойства отдельных фракций и результаты оптического анализа, пересчитанные на соответствующие углеводороды, приведены на фиг. 5 и в табл. 10. Ниже приводятся также спектры комбинационного рассеяния фракций III и IV.

Фр. III. $\Delta\nu$ ($см^{-1}$); 232(4ш); 257(3ш); 279(2ш); 314(4ш); 388(0д); 459(4р); 487(2д); 506(3р); 518(4р); 537(6р); 556(0р); 582(5р); 624(4); 646(2); 726(8р); 735(8р); 771(4); 788(3р); 813(2); 830(6); 970(2д); 986(1); 1003(10); 1032(6); 1053(7); 1097(1); 1157(3); 1181(1д); 1205(6); 1224(4); 1251(5 р); 1267(1р); 1287(1д); 1322(1ш); 1380(9).

Фр. IV: $\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 212(4ш); 225(4ш); 256(1); 282(1); 318(3); 420(0); 440(0); 473(2); 509(2д); 530(2); 554(3); 580(4); 620(1); 643(1); 658(2); 719(6р); 735(6р); 746(5р); 807(2д); 820(2д); 923(1); 972(1); 988(1); 1003(7); 1029(2); 1054(5); 1059(1); 1095(1); 1159(1); 1185(0); 1202(1); 1223(2); 1247(4); 1278(0); 1324(1ш); 1382(6).

Из данных, приведенных в табл. 10, видно также, что фр. I можно рассматривать как бензольную, а фр. II — как толуольную и на основании их количеств вычислить соответствующее им количество циклогексана и метилциклогексана, а также количество водорода, которое выделилось при дегидрогенизации; оно составляет 1,25% на ЦЧ-1.

Таблица 10

Разгонка ароматики ДЧ-1

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракций в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание фракции в % по весу на ДЧ-1	Содержание фракции соответствующих циклогексанов в % по весу на ЦЧ-1
Взято для разгонки		43,0	1,4970	0,8666	100,00	
I	78,0—100,3	4,7	1,4958	0,8695	10,93	2,37
II	100,3—128,4	15,1	1,4956	0,8640	35,12	7,54
III	128,4—147,4	17,1	1,4978	0,8672	39.77	8,48
IV	147,4—167,3	5,5	1,4996	0,8701	12,79	2,71
	Остаток	0,0			0,00	0,00
	Потери	0,6			1,39	0,30

Результаты оптического анализа фракции III

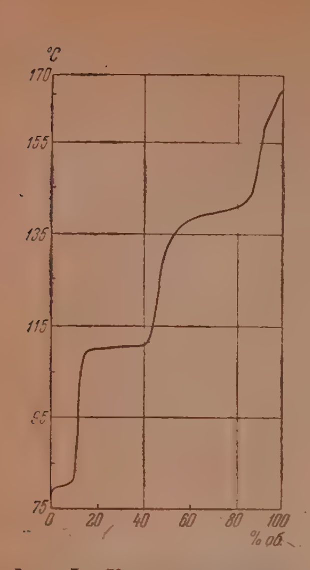
Содержание ароматических углеводородов в % по весу на фракцию III		Содержание соответствующих циклогексановых углеводородов в % по весу на ЦЧ-1	
Толуол	5	Метилциклогексан	0,42
o-Ксилол	15	1,2-Диметилциклогексан	1,28
m-Ксилол	20	1,3-Диметилциклогексан	1,69
p-Ксилол	10	1,4-Диметилциклогексан	0,85
Этилбензол	50	Этилциклогексан	4,24

Результаты оптического анализа фракции IV

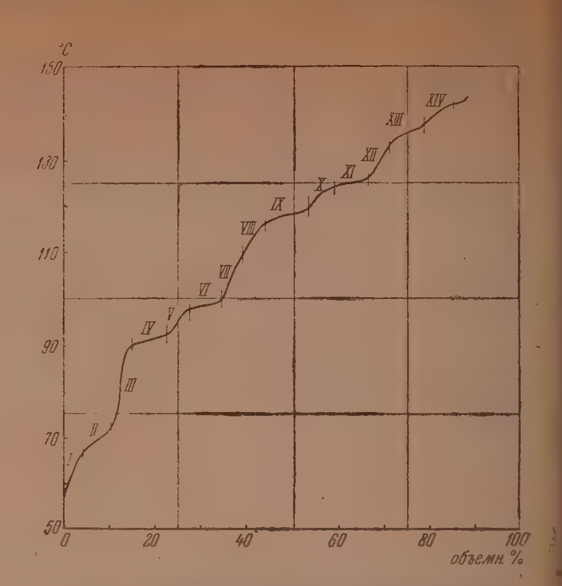
Содержание ароматических углеводородов в % по весу на фракцию IV		Содержание соответствующих циклогексановых углеводородов в % по весу на ЦЧ-1	
н.-Пропилбензол	15	н. Пропилциклогексан	0,41
1-Метил-2-этилбензол	15	1-Метил-2-этилциклогексан	0,41
1-Метил-3-этилбензол	30	1-Метил-3-этилциклогексан	0,81
1-Метил-4-этилбензол	15	1-Метил-4-этилциклогексан	0,41
o-Ксилол	10	1,2-Диметилциклогексан	0,27
1,2,4-Триметилбензол	10	1,2,4-Триметилциклогексан	0,27
1,2,3-Триметилбензол	5	1,2,3-Триметилциклогексан	0,13

Исследование парафино-циклопентановой фракции ЕЧ-1. Парафино-циклопентановая часть в количестве 100 мл разгонялась на колонке эффективностью около 50 теоретических тарелок для снятия кривой разгонки. Разгонка производилась с флегмовым числом 45—50 при непрерывном отборе дестиллата. Кривая разгонки приведена на фиг. 6. Вертикальным пунктиром отмечены границы, в которых при последующей разгонке отбирались узкие фракции; выбор этих границ определялся характером кривой разгонки и температурами кипения индивидуальных углеводородов.

После снятия кривой разгонки 300 мл фракции ЕЧ-1 разгонялись на той же колонке при непрерывном отборе дестиллата и флегмовом числе 40—45. Всего собрано 15 узких фракций. Результаты разгонки парафиноциклопентановой части ЕЧ-1 на узкие фракции, вместе со свойствами полученных фракций, приведены в табл. 11. На стр. 1062 и 1063 приведены спектры комбинационного рассеяния света этих фракций.



Фиг. 5. Кривая разгонки ароматики ДЧ-1



Фиг. 6 Кривая разгонки парафино-циклопентановой фракции ЕЧ-1

Δν (см⁻¹): Фр. I: 262(0); 326(3ш); 370(1); 391(1); 446(6р); 479(1); 546(0): 586(0); 711(1); 731(4); 748(3ш); 763(1); 781(0); 794(1); 812(8); 863 (0ш); 887(6ш); 922(0); 937(1ш); 956(4); 981(2ш); 1015(2ш); 1036(7); 1071(1ш); 1145(5ш); 1167(5ш); 1196(0); 1245(0); 1277(1ш); 1299(5ш); 1343(3ш); 1355(2ш).

Фр. II: 306(1ш); 314(3ш); 326(1ш); 340(1); 372(2); 403(1); 533(3); 810(3ш); 825(4ш); 838(3ш); 846(1);870(2); 891(6ш); 979(2); 1010(2); 1039(3); 1065(0); 1083(4ш); 1135(2ш); 1162(0); 1191(1ш); 1278(2ш); 1302(5ш); 1353(1ш).

Фр. III: 253(0); 306(2); 324(1); 349(1); 372(0); 410(0); 433(2ш); 468(0); 495(1); 530(1ш); 559(1); 692(2); 767(0); 784(1); 801(5р); 807(5); 823(2); 846(1); 890(5); 915(0); 922(2); 938(2); 956(3); 984(0); 1006(0); 1027(4); 1042(1); 1057(1); 1080(3); 1098(3); 1146(5ш); 1161(4ш); 1172(4ш); 1191(3ш); 1207(2); 1247(1); 1264(1); 1301(4ш); 1317(2); 1329(3); 1346(3).

Фр. IV: 263(0); 283(0); 312(2); 322(1); 347(1); 377(1ш); 397(0); 416(0); 432(3ш); 446(2); 496(4р); 513(1ш); 526(0); 557(0); 718(1); 730(1); 768(4); 784(2); 800(3); 824(5); 864(1); 877(1); 897(6); 930(0); 945(0); 957(3); 983(4); 989(5); 1018(1); 1030(3); 1044(4ш); 1064(0); 1074(2); 1080(6ш); 1086(2); 1101(3); 1146(5ш); 1173(4ш); 1187(0); 1226(0); 1250(0); 1285(1); 1301(7ш); 1340(6ш); 1348(2); 1355(4ш);

Фр. V: 260(0); 285(0); 312(4); 357(0); 398(2ш); 439(1); 469(1); 499(3); 527(0); 735(2ш); 767(4ш); 801(2); 833(4ш); 850(3ш); 867(1); 899(6ш); 932(2); 956(2); 980(1); 1023(4ш); 1039(5ш); 1082(7ш); 1104(1); 1139(7ш); 1167(1); 1202(1); 1275(1); 1302(8); 1338(2); 1356(0).

Фр. VI: 283(0); 312(5); 331(0); 358(0); 394(2); 402(2); 455(0); 501(2); 585(0); 603(0); 679(0); 694(0); 727(0); 738(0); 761(3); 774(3); 824(2); 835(5ш); 853(4ш); 888(4); 902(6); 933(2); 949(2ф); 960(2ф); 981(1); 1024(2); 1043(3); 1064(2); 1079(5); 1105(1); 1136(5); 1162(2); 1195(2); 1236(1); 1267(2); 1281(1); 1303(8ш); 1346(0); 1386(2ш).

Фр. VII: 263(0); 272(0); 287(0); 309(2); 339(1); 366(0); 396(3ш); 408(2); 415(3ш); 425(1); 444(1ш); 482(1); 494(4); 521(2); 719(0); 746(2); 769(5); 795(1); 802(2ф); 814(1); 838(3); 852(1); 874(2); 892(4); 902(1ф); 927(2); 937(2); 946(2); 958(2); 968(1); 992(1); 1014(2); 1024(3); 1043(3); 1056(2ш); 1069(2); 1083(2); 1088(2); 1103(1); 1135(2); 1146(1); 1162(2); 1190(2); 1203(0); 1234(0); 1250(0); 1267(1); 1295(4); 1305(4); 1318(3); 1336(2); 1354(2).

Фр. VIII: 259(1ш); 266(0); 287(1); 317(2); 330(0); 405(1); 418(0); 428(0); 443(1); 460(0); 493(4); 521(3); 552(0); 598(0); 607(1); 616(0); 671(0); 686(0); 717(0); 723(0); 733(0); 756(1); 768(5); 780(1); 816(4); 834(2); 858(0); 877(2); 892(3); 909(1ф); 946(2ф); 956(4ш); 991(0); 1007(0); 1025(1); 1042(3); 1058(0); 1080(1ш); 1100(2ш); 1143(4ш); 1157(4ш); 1172(2); 1191(2ш); 1202(1); 1246(0); 1274(0); 1305(4); 1324(1); 1337(3); 1352(2).

Фр. IX: 247(0); 259(1); 269(1); 278(1); 288(3); 298(2); 314(2); 322(2); 328(0); 350(1ш); 370(1ф); 384(1ф); 407(2ф); 417(0); 426(2ф); 432(1); 440(1); 448(1); 489(1); 513(1); 548(0); 560(0); 573(0); 676(0); 703(5р); 729(2); 746(2); 762(4ш); 795(0); 814(3ш); 822(2); 830(1); 839(1); 858(0); 869(2); 877(1); 892(3); 904(2); 934(1); 944(0); 956(3ш);

970(2ш); 980(1); 1008(2); 1029(1); 1043(3); 1060(0); 1077(4); 1099(1); 1110(1); 1126(0); 1143(5); 1154(3ш); 1164(1); 1175(1); 1190(2ш); 1244(2ш); 1267(1ш); 1301(5ш); 1338(3); 1360(2ш).

Фр. X: 246(0); 260(0); 282(3); 296(1); 316(1); 323(0); 372(0); 401(0); 416(1); 426(1); 448(1); 460(1ш); 492(1); 513(0); 525(1); 556(1); 586(0); 597(0); 645(0); 704(5); 730(0); 747(0); 759(2); 768(1); 795(0); 806(2); 819(2); 828(1); 841(0); 851(0); 860(0); 875(2); 894(4); 907(1); 917(0); 938(1ш); 964(3); 972(2); 985(1); 1028(3ш); 1039(2ш); 1048(1); 1056(1); 1066(1); 1078(3); 1088(2); 1134(2); 1145(0); 1161(1); 1171(0); 1193(2); 1223(0); 1242(1); 1257(0); 1264(1); 1282(1); 1302(5ш); 1343(1); 1351(1).

Таблица 11

Результаты разгонки парафино-циклопентановой части ЕЧ-1

№ фракции	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес фракции в г	Содержание фракции в % по весу: на ЕЧ-1	Содержание фракции в % по весу: на ЦЧ 1	n_D^{20}	d_4^{20}	Анил. т. в °С
Взято для разгонки . . .		218,5	100,00	53,76	1,4029	0,7195	—
I	48,3—67,0	8,5	3,89	2,09	1,3753	0,6622	68,2
II	67,0—72,0	16,5	7,55	4,06	1,3896	0,6972	53,4
III	72,0—90,0	8,0	3,66	1,97	1,3980	0,7142	57,6
IV	90,0—92,5	19,0	8,70	4,68	1,3977	0,7129	60,5
V	92,5—98,0	6,4	2,93	1,58	1,3936	0,7011	63,8
VI	98,0—99,5	16,2	7,41	3,99	1,3902	0,6907	67,1
VII	99,5—110,0	9,8	4,44	2,39	1,4068	0,7335	58,6
VIII	110,0—117,0	10,8	4,94	2,66	1,4047	0,7250	66,3
IX	117,0—120,0	19,7	9,02	4,85	1,4033	0,7191	67,6
X	120,0—124,5	12,9	5,90	3,17	1,4053	0,7245	65,5
XI	124,5—126,5	20,0	9,15	4,92	1,4002	0,7113	69,6
XII	126,5—133,5	7,2	3,30	1,77	1,4100	0,7350	66,2
XIII	133,5—138,0	18,0	8,24	4,43	1,4182	0,7537	64,3
XIV	138,0—143,0	20,5	9,38	5,04	1,4123	0,7377	69,6
XV	143,0—148,5	12,1	5,54	2,98	1,4150	0,7428	67,5
	Остаток	10,2	4,67	2,51			
	Потери	2,8	1,28	0,69			

Фр. XI: 245(0); 260(0); 282(6); 295(1ш); 306(0); 318(0); 334(0); 352(0); 372(1ш); 393(0); 403(0); 414(1); 427(2); 456(1); 493(1); 511(0); 521(0); 529(0); 544(0); 562(0); 573(0); 590(0); 625(0); 668(0); 690(0); 705(1); 719(0); 730(1); 766(2); 790(2); 806(2); 817(3); 841(3); 860(4); 876(4); 895(5); 920(0); 932(0); 956(2); 967(2); 982(0); 1003(0); 1026(3); 1043(3); 1061(5р); 1082(7р); 1109(0); 1135(5р); 1153(1); 1164(2); 1198(2); 1222(0); 1246(0); 1254(0); 1273(1); 1303(8); 1341(1).

Фр. XII: 249(0); 264(0); 282(3); 300(0); 321(1ш); 332(1); 342(1); 362(1); 401(0); 420(1); 437(0); 455(1); 469(1); 480(1); 496(1); 534(0); 555(1р); 645(0); 682(0); 708(1); 726(3р); 743(2); 762(3ш); 790(2); 815(4шф); 820(2); 828(1); 840(3ф); 862(2ф); 878(2ф); 896(6р); 927(1шф); 956(3ш); 973(2ш); 1001(0); 1016(1); 1031(3ф); 1043(2); 1058(3ф); 1085(4ш); 1093(2ш); 1107(2); 1130(1); 1141(ш); 1166(5ш); 1192(4); 1216(1); 1252(2); 1277(0ш); 1303(8); 1323(1); 1341(2ш); 1356(1); 1394(1ш).

Фр. XIII: 250(1ш); 263(0); 301(0); 324(3); 345(0ф); 368(0ш); 398(0); 422(2ф); 436(2ф); 465(3); 499(1); 519(1); 556(6); 629(0); 669(1); 726(7р); 749(0ш); 766(5); 786(1ш); 796(3); 806(3); 814(3); 837(2ш); 850(1); 869(1ш); 896(3); 905(2); 935(4); 954(4); 974(4ш); 982(4ш); 1009(0); 1017(1); 1032(1ш); 1097(3ш); 1145(4ш); 1168(4ш); 1190(5); 1220(2); 1247(3); 1281(3ш); 1295(5ш); 1306(4ш); 1320(2); 1341(5ш); 1355(3ш); 1381(2ш).

Фр. XIV: 257(1ш); 286(1ш); 297(0); 310(0); 324(0); 344(0); 379(0); 398(0); 429(1ш); 461(1ш); 511(1); 555(1); 576(1); 591(0); 619(1); 707(1); 726(3ф); 759(3ф); 769(2ф); 797(1дф); 813(2); 822(2); 842(1дф); 857(1); 874(3шф); 892(4шф); 918(2); 927(2ш); 938(2ш); 954(3дф); 977(1дф); 1001(1дф); 1022(2); 1040(4 шпол); 1057(5 шпол); 1079(5пол); 1104(1ш); 1140(6ш); 1160(6ш); 1191(3д); 1248(1д); 1276(1д); 1301(7ш); 1344(4ш); 1355(2ш); 1386(2ш).

Фр, XV: 250(2); 266(2); 283(2); 318(0); 342(0); 354(0); 382(0); 407(0); 415(0); 434(1); 454(0); 512(2ш); 527(1ф); 540(1ф); 560(1ф); 583(1ф); 599(1ш); 625(0); 648(0); 679(4); 712(0); 728(3); 745(2ф); 766(1ф); 790(1ф); 815(4шф); 822(2); 834(4шф); 846(2ш); 871(4); 892(5ш); 909(1ш); 920(0); 934(1); 953(2ф); 970(2ф); 980(1ф); 1003(0ш); 1014(1ш); 1043(3ш); 1060(2ф); 1082(6ш); 1137(6ш); 1147(3); 1160(3ш); 1189(0); 1201(1); 1242(1); 1273(1ш); 1303(7ш); 1346(3ш); 1382(2ш).

Таблица 12

Результаты оптического исследования узких фракций парафино-циклопентановой части ЕЧ-1

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в % по весу: на фракцию	Содержание углеводородов в % по весу: на ЕЧ-1
Фракция I		
Циклопентан	5	0,10
2,2-Диметилбутан	3	0,06
2,3-Диметилбутан	2	0,04
2-Метилпентан	45	0,95
3-Метилпентан	35	0,73
н. Гексан	10	0,21
Фракция II		
н. Гексан	73	2,96
Метилциклопентан	27	1,10
Фракция III		
Метилциклопентан	5	0,10
2,2-Диметилпентан	10	0,20
2,4-Диметилпентан	25	0,49
Циклогексан	5	0,09
3,3-Диметилпентан	10	0,20
1,1-Диметилциклопентан	20	0,39
2-Метилгексан	15	0,30
транс-1,2-Диметилциклопентан	10	0,20
Фракция IV		
1,1-Диметилциклопентан	5	0,23
2-Метилгексан	25	1,17
1,3-Диметилциклопентан	25	1,17
3-Метилгексан	25	1,17
транс-1,2-Диметилциклопентан	20	0,94
Фракция V *		
1,3-Диметилциклопентан	5	0,08
транс-1,2-Диметилциклопентан	15	0,24
3-Этилпентан	15	0,24
н. Гептан	60	0,95
Фракция VI *		
н. Гептан	80	3,19
цис-1,2-Диметилциклопентан	5	0,20
Этилциклопентан	10	0,40
Фракция VII		
н. Гептан	5	0,12
Метилциклогексан	1—2	0,03
Этилциклопентан	40	0,95
2,2-Диметилгексан	15	0,36
$1^c,2^t,4^c$-Триметилциклопентан	10	0,23
2,5-Диметилгексан	20	0,47
$1^c,2^t,3^c$-Триметилциклопентан	10	0,23
Фракция VIII		
$1^c,2^t,4^c$-Триметилциклопентан	20	0,53
2,5-Диметилгексан	10	0,27
$1^c,2^t,3^c$-Триметилциклопентан	10	0,27
2,3-Диметилгексан	15	0,40
2-Метилгептан	25	0,65
4-Метилгептан	10	0,27
3-Этилгексан	10	0,27
Фракция IX		
2-Метилгептан	30	1,45
4-Метилгептан	15	0,73
3-Этилгексан		
$1^t,2^c,3^c$-Триметилциклопентан	10	0,49
3-Метилгептан	40	1,94
1,1-Диметилциклогексан	5	0,24
Фракция X *		
3-Метилгептан	45	1,43
1,1-Диметилциклогексан	5	0,16
н. Октан	40	1,27
Фракция XI		
н. Октан	70	3,44
Гомологи циклопентана **	30	1,48

Таблица 12 (продолжение)

Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в % по весу: на фракцию	на ЦЧ-1	Углеводороды, найденные оптическим путем	Содержание углеводородов в % по весу: на фракцию	на ЦЧ-1
Фракция XII *			Фракция XIV *		
ı. Октан	30	0,53	1, 1,3-Триметилцикло-гексан	10	0,51
Изопропилциклопентан .	25	0,44	2,3-Диметилгептан	30	1,51
ı. Пропилциклопентан .			4-Метилоктан	10	0,50
, 2,4-Триметилгексан .	40	0,71	2-Метилоктан	20	1,01
, 3,5-Триметилгексан .			3-Метилоктан	20	1,01
, 4,4-Триметилгексан .					
Фракция XIII *			Фракция XV ***		
. Пропилциклопентан . .	5	0,22	4-Метилоктан		
,5-Диметилгептан . . .	60	2,66	2-Метилоктан		
,3-Диметилгептан . . .			3-Метилоктан		
, 1,3-Триметилцикло-гексан	25	1,11	н. Нонан		

* Некоторые линии не расшифрованы.
** Точнее установить состав гомологов циклопентана не удалось.
*** Много нерасшифрованных линий. Расшифровать количественно не удалось ..-за диффузности линий.

Результаты количественного оптического анализа, которые находятся хорошем согласии с физическими свойствами узких фракций, приве-ены в табл. 12.

Все полученные в процессе исследования данные о содержании инди-идуальных углеводородов, выраженные в весовых процентах на цельный ензин ЦЧ-1, приведены в табл. 2. В этой же таблице подведен общий ба-анс всего исследования.

ВЫВОДЫ

1. При помощи комбинированного метода исследования индивидуаль-ого углеводородного состава бензинов прямой гонки проанализирван ензин с концом кипения 150° из карачухурской нефти нижнего отдела.

2. Индивидуальный углеводородный состав карачухррского бензина асшифрован количественно на 85,4% (в весовых процентах на цельный нзин). Общие потери при анализе составили 7,30%, остатки в колбах и перегонке 2,69%, а 4,59% бензина осталось нерасшифрованным. Все-количественно определено 63 углеводорода.

3. В бензине из карачухурской нефти нижнего отдела содержится зна-тельное количество ароматических углеводородов (больше, чем во всех нее исследованных при помощи данного метода бензинах [2—4]), а енно 16,37%. Парафиновые и нафтеновые углеводороды содержатся бензине примерно в одинаковых количествах. Срди парафиновых угле-дородов $^2/_5$ составляют парафины нормального строения. Отношение клопентановых углеводородов к циклогексановым составляет 0,44.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Комиссия по спектроскопии при ОФМН
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 1, 100.
2. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 266.
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, П. А. Бажулин, М. И. Батуев, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 278.
4. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, С. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 456.
5. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, С. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 865.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, Л. М. ФЕОФАНОВА, Е. Г. ТРЕЩОВА и Т. П. ЮДКИНА *

ПРЕВРАЩЕНИЯ н.ГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОВ ПАЛЛАДИЕВОЙ ГРУППЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

Превращения н. гептана под давлением водорода изучались в присутствии платиновых и никелевого катализаторов. Так, Гензель и Дональдсон [1] исследовали превращения н. гептана в присутствии платинового катализатора при 459° и 35 атм давления водорода. Авторы нашли, что в этих условиях из н. гептана образуется сложная смесь алканов, главным образом изостроения. Кроме того, в продуктах реакции был обнаружен толуол в количестве ~2% от исходного гептана; неизменившийся гептан составлял 12,5%.

Превращения н. гептана в присутствии платинированного глинозема при 460° и 20 атм давления водорода в проточной системе были исследованы Шуйкиным, Бердниковой и Новиковым [2]. В продуктах катализа авторы нашли, кроме неизмененного н.гептана (12,2%), алканы изостроения состава C_5—C_7. Наряду с реакцией изомеризации и расщепления исходного углеводорода наблюдалось образование значительного количества (18%) ароматических углеводородов, среди которых были обнаружены, кроме толуола, бензол, ксилолы и высшие гомологи бензола, природа которых подробно не исследовалась.

Недавно Клапетта и Хантер [3] исследовали превращения н.гептана з присутствии никеля, отложенного на алюмосиликатном носителе, при ?88—420° и 24,8 атм давления водорода. При 353° количество разветвленых углеводородов состава C_7 достигало 67,2%. Среди изомеров были найены 3-метилгексан, 2-метилгексан и 2,4-диметилпентан. Наряду с этим аблюдалось и образование углеводородов с меньшим молекулярным веом.

Приведенные данные показывают, что платина и никель, в зависиости от природы носителя и условий проведения опытов, способны вызыать разнообразные превращения н. гептана. Настоящее исследование вляется продолжением наших работ по изучению специфических особеностей металлических катализаторов с малым содержанием активного еталла на носителе в реакциях гидро- и дегидрогенизации углеводородов, роводимых нами за последние годы [4]. В данном случае представлялось ıтересным изучить поведение н.гептана в присутствии Ru, Rh, Pd Pt, отложенных на силикагеле. Следует отметить, что превращения ıканов в присутствии Ru- и Rh-катализаторов не исследовались.

Проведенные нами опыты показали, что в условиях повышенной температуры и давления водорода в проточной системе, в присутствии ятых нами для исследования катализаторов, н. гептан претерпевает

---

* Спектроскопическая часть работы проводилась в Лаборатории молекулярной эктроскопии химфака МГУ под руководством В. М. Татевского, которому авторы ражают благодарность за обсуждение результатов спектроскопических определей и помощь в работе.

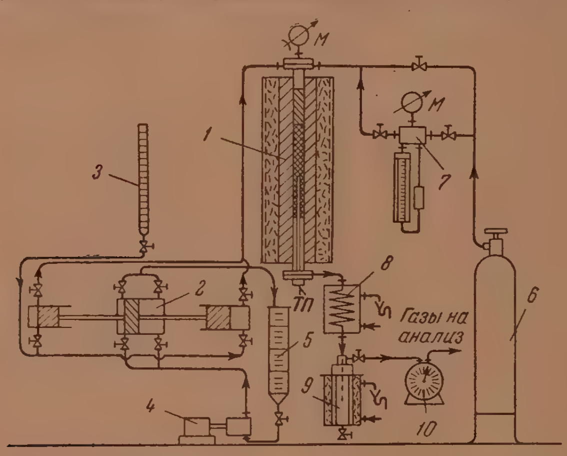
глубокие превращения. Наибольшие изменения н. гептана с образованием изомерных алканов и ароматических углеводородов наблюдаются в присутствии Pt и Pd. Родиевый и рутениевый катализаторы в принятых условиях вызывают, наряду с образованием небольших количеств изомерных алканов, значительное разложение вещества, главным образом до метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Все катализаторы были приготовлены одним методом в одинаковых условиях. Силикагель, предварительно обработанный разбавленной соляной кислотой и промытый водой, был прокален при 500—550° в течение 2 час. Катализаторы восстанавливались при атмосферном давлении в токе электролитического водорода при 320—340° в течение 8 час.

Аппаратура и условия проведения опытов

Опыты с н. гептаном (т. кип. 98,5° испр.; n_D^{20} 1,3874 и d_4^{20} 0,6840) проводились в специально сконструированной аппаратуре, схема которой представлена на фиг. 1. Реактор *1* представляет собой стальную цельнотянутую



Фиг. 1. Схема модельной установки для превращения углеводородов под давлением *1* — реактор; *2* — мультипликатор; *3* — бюретка; *4* — насос; *5* — бюретка; *6* — баллон с водородом; *7* — реометр; *8* — конденсатор; *9* — сепаратор-приемник; *10* — газовые часы. Условные обозначения; м — манометр; тп — термопара

трубку с внутренним диаметром 22 мм, заключенную в блок из алюминиевой бронзы, обогреваемой при помощи электропечи сопротивления. Температура измерялась при помощи термопары, помещенной в карман реактора, и поддерживалась на нужном уровне при помощи электронного регулятора с колебаниями в пределах ±3°. Подача углеводорода в реактор производилась из бюретки *3* при помощи мультипликатора *2*. Последний состоит из трех цилиндров, внутри которых перемещаются поршни, соединенные между собой общим штоком. Поршень в центральном цилиндре приводится в движение маслом, нагнетаемым насосом *4*. При движении поршня слева направо происходит всасывание углеводорода из бюретки *3* в полость левого цилиндра мультипликатора и вытеснение углеводорода в реактор из полости правого цилиндра. Отношение площади поршня среднего цилиндра к площади крайнего составляет 5 : 1, в связи с чем при ра-

боте с мультипликатором обеспечивается дозировка малых количеств жидкости (20 мл в час). Непосредственная дозировка малых количеств вещества при помощи насоса *3* неосуществима, ввиду сравнительно большой его производительности (минимальная скорость подачи 100 мл в час) и отсутствия надежного сальникового уплотнения при работе с низкокипящими углеводородами. Водород в требуемом количестве подается в реактор через специальный реометр *7*, отградуированный для замера водорода при давлении, применяемом в опыте. Продукты катализа поступают в змеевиковый конденсатор *8* и далее — в сепаратор-приемник *9*, где происходит отделение жидких углеводородов от газообразных, которые направляются в газовые часы *10* и далее в атмосферу или в газометр для анализа.

Все опыты проводились при 460°, давлении водорода в 20 атм, с объемной скоростью подачи гептана 1,1 л/л катализатора в час; молярное отношение водорода к н. гептану составляло 5 : 1. Для проведения опытов мы брали 50 мл каждого катализатора.

Исследование катализатов

Свойства жидких катализатов характеризовались определением удельного веса, коэффициента рефракции и содержания ароматических углеводородов сернокислотным методом. Перед адсорбцией ароматических углеводородов от катализата отгонялись на колонке, эффективностью в 48 теоретических тарелок, углеводороды, выкипающие до 40°. Затем ароматические углеводороды выделялись путем хроматографической адсорбции на силикагеле [5], после выделения они подвергались фракционированию на колонке эффективностью в 33 теоретические тарелки. Гомологи бензола подвергались окислению по Ульману и идентифицировались по температурам плавления полученных кислот. Алканы разгонялись на отдельные фракции на колонке в 48 теоретических тарелок и исследовались методом комбинационного рассеяния света (методика работы и аппаратура описаны в работе [6]). Газ анализировался в аппарате Орса-Лунге.

Таблица 1

Свойства катализатов н. гептана, полученных в контакте с Pt-, Pd-, Rh- и Ru-катализаторами

№ по пор.	Катализатор	Количество пропущенного вещества в г	Количество полученного катализата в г	Газ и потери в %	Свойства катализата			Состав газа в %	
					n_D^{20}	d_4^{20}	содержание ароматических углеводородов в объемн.%	H_2	C_nH_{2n+2}
1	$Pt - SiO_2$	152,6	142,0	6,9	1,4208	0,7220	20,0	93,7	6,2
2	$Pd - SiO_2$	177,2	166,5	6,0	1,3930	0,6909	7	95,3	4,7
3	$Rh - SiO_2$	113,0	93,0	18,0	1,3925	0,6904	5	35,0	65,0
4	$Ru - SiO_2$	128,4	102,7	20	1,3890	0,6855	1	32,5	67,5

В табл. 1 представлены свойства катализатов, полученных при проведении н. гептана в присутствии Pt-, Pd-, Rh- и Ru-катализаторов. Как видно из данных этой таблицы, изучаемые катализаторы по количеству образующихся в контакте с ними ароматических углеводородов из н. гептана можно расположить в следующий ряд: Pt > Pd > Rh > Ru, тогда как по газообразованию они располагаются в обратном порядке: Ru > Rh > Pt > Pd.

В табл. 2 представлены свойства углеводородов, выделенных из катализатов и выкипающих до 40°. Из сопоставления свойств фракций, выделенных из катализата, полученного в опыте с платинированным силикагелем, с литературными данными следует, что первая фракция содержит главным образом изопентан, а вторая—н. пентан. Фракция 29—40, выделенная из катализата, полученного в опыте с $Pd—SiO_2$, выкипала в основ-

Таблица 2

Свойства легких фракций, выделенных из катализатов до хроматографического отделения ароматических углеводородов

№ по пор.	Катализатор	Пределы выкипания в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество в г	Выход в вес. % на катализат	Выход в вес. % на исходный гептан
1	$Pt-SiO_2$	22—33*	1,3545	0,6054	8,8	6,2	5,8
		33—40**	1,3600	0,6288	10,5	7,4	6,0
2	$Pd-SiO_2$	29—40	1,3560	0,6258	2,8	2,3	1,6

* Основная масса перегналась при 26—28 (754 мм).
** Основная масса перешла в пределах 33—35,6 (754 мм).

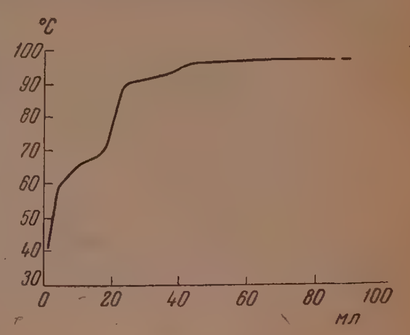
ной массе в пределах 34—38°; она почти нацело состояла из н. пентана. В катализатах н. гептана, полученных в опытах с Rh- и Ru-катализаторами, углеводороды, выкипающие до 40°, отсутствовали.

Таблица 3

Фракционный состав и свойства парафиновой части катализата н. гептана

Катализатор	Количество катализата, взятого для разгонки, в г	№ фракции	Свойства выделенных фракций: пределы выкипания	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес фракции в г	Выход в %: на катализат, взятый для разгонки	на весь полученный катализат	на взятый в реакцию гептан
0,5% $Pt-SiO_2$	64	I	40—45	1,3610	0,6290	0,6	0,9	0,4	0,4
		II	45—60	1,3735	0,6561	2,6	4,1	1,9	1,7
		III	60—65	1,3760	0,6620	2,6	4,1	1,9	1,7
		IV	65—75	1,3805	0,6712	6,3	9,8	4,4	4,1
		V	75—90	1.3905	0,6816	4,4	6,9	3,1	2,9
		VI	90—95	1,3890	0,6851	10,8	16,9	7,6	7,1
		VII	95—98	1,3882	0,6842	30,0	46,9	21,1	19,7
		VIII	98—99	1,3885	0,6850	3,3	5,2	2,3	2,2
	отери		—	—	—	3,3	5,2	—	—
0,5 % $Pd-SiO_2$	100	I	47—60	1,3625	0,6305	1,4	1,4	0,8	0,8
		II	60—75	1,3799	0,6672	2,8	2,8	1,7	1,6
		III	75—90	1,3885	0,6856	2,3	2,3	1,4	1,3
		IV	90—95	1,3910	0,6886	11,1	11,1	6,6	6,2
		V	95—96	1,3910	0,6868	2,5	2,5	1,5	1,4
		VI	96—97	1,3885	0,6845	70,3	70,3	42,2	39,7
		VII	97—98	1,3890	0,6852	4,8	4,8	2,9	2,7
	Потери		—	—	—	4,8	4,8	—	—
0,5% $Rh-SiO_2$	66,8	I	65—80	1,3840	—	0,5	0,8	0,5	0,4
		II	80—90	1,3875	0,6840	0,9	1,4	1,0	0,8
		III	90—95	1,3887	0,6851	2,4	3,6	2,6	2,1
		IV	95—96	1,3890	0,6849	5,3	7,9	5,7	4,7
		V	96—96,5	1.3883	0,6845	52,9	79,2	56,9	46,9
	Потери	VI	96,5—101	1,3905	0,6880	3,7	5,5	4,0	3,3
			—	—	—	1,1	1,7	—	—
1 % $Ru-SiO_2$	69	I	84,5—90	—	—	0,1	0,15	0,1	0,08
		II	90—95	1,3890	0,6853	3,6	5,3	3,6	2,9
		III	95—96	1,3885	0,6851	2,6	3,8	2,5	2,0
		IV	96—97	1,3885	0,6842	58,1	84,2	56,5	45,2
		V	97—100	2,3915	0,6879	3,7	5,4	3,6	2,9
			100—102,5	1,3925	0,6898				
	Потери		—	—	—	0,9	1,3	—	—

В табл. 3 представлен фракционный состав парафиновой части катализатов н. гептана, а на фиг. 2—кривая разгонки парафиновой части катализата, полученного на Pt—SiO_2. Большая часть представленных фракций исследована путем снятия спектров комбинационного рассеяния света [5]. Так, в катализате, полученном в присутствии платинированного силикагеля, были идентифицированы следующие углеводороды. Во фракциях I и II: 2-метилпентан 95—97% и 2,2-диметилбутан 5—3%; во фракции III: 2-метилпентан 45—50% и 3-метилпентан 55—50%; во фракции IV: основным углеводородом является н.гексан; во фракции V: 2,4-диметилпентан 16%, 2-метилгексан 30%, 3,3-диметилпентан 12% и 2,3-диметилпентан 42%; во фракции VI: 2-метилгексан 50—60% и 3-метилгексан 50—40%. Фракции VII и VIII исследованию не подергались, так как по своим свойствам они соответствуют почти чистому н.гептану.



Фиг. 2. Кривая разгонки парафиновой части катализата н.гептана, полученного на Pt — SiO_2-катализаторе

В парафиновой части катализата н. гептана, полученного на Pd—SiO_2, были найдены следующие углеводороды. Во фракциях I и II: н.гексан 85—90% и 2-метилпентан +3-метилпентан 5—10%. Во фракции III: 2-метилгексан 60%, 2,4-диметилпентан 23%, 2,3-диметилпентан 12% и 3,3-диметилпентан 5%. Во фракциях IV и V: 2-метилгексан 55—60% и 3-метилгексан 45—40%. Фракции VI и VII состояли почти из чистого н.гептана.

В катализате, полученном в опыте с Rh—SiO_2, были найдены во фракциях II и III: 2-метилгексан 25—30%, 3-метилгексан 20—25% и н.гептан 55—45%. Фракции IV и V содержали основную массу неизмененного н. гептана. Не исключено, что во фракции IV находилось некоторое количество разветвленных гептанов. Фракция VI представляла собой почти чистый н.гептан.

В катализате, полученном при контактировании н.гептана с Ru—SiO_2, были идентифицированы следующие углеводороды. Во фракциях II и III: 2-метилгексан 25—30%, 3-метилгексан 20—25% и н. гептан 55—45%. Заслуживает быть особо отмеченным, что во фракции V, полученной при фракционировании катализата, кроме н.гептана, содержание кото-

Таблица 4

Свойства ароматических углеводородов, выделенных из катализатов н. гептана

Катализатор	Количество вещества, взятого для разгонки, в г	№ фракции	Пределы выкипания в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество фракции в г	Выход в вес.% на взятую для разгонки смесь	Выход в вес.% на катализат	Выход в вес.% на исходный углеводород
—SiO_2	44,3	I	79,5—80	1,5005	0,8788	2,6	5,9	1,8	1,7
		II	109,5—110,6	1,4965	0,8661	36,4	82,2	25,6	23,9
		III	124—141	1,5000	—	1,0	2,2	0,71	0,7
—SiO_2	7,2	I	108—112	1,4930	0,8620	5,2	72,3	3,1	2,9
		II	115—138	1,4960	—	1,0	14,0	0,6	0,6
—SiO_2	4,8	I	105—109,1	1,4930	—	0,5	10,5	0,5	0,45
		II	109,1—110	1,4965	0,8664	4,0	84,0	4,3	3,5

рого составляло 95%, было найдено 5% метилциклогексана — продукта **циклизации н. гептана.**

Фракционный состав и свойства ароматических углеводородов, выделенных адсорбцией на силикагеле, представлены в табл. 4.

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, основным продуктом превращений н.гептана в ряду ароматических углеводородов является толуол. Однако из катализатов, полученных в опытах с Pt- и Pd-катализаторами, были выделены небольшие количества и более сложных гомологов бензола (фр. 124—141° в количестве 1 г и фр. 115—138° — также 1 г). Эти углеводороды были подвергнуты окислению по Ульману [7], а полученные кислоты были разделены по способу, описанному Молдавским с сотрудниками [8]. Экспериментальные данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства карбоновых кислот, полученных окислением фракции 115—138° и 124—141° ароматических углеводородов в опытах с палладированным и платинированным силикагелями

Катализатор	Кислота	Количество кислоты в г	Т. пл. в °С	Соединение, в виде которого идентифицирована кислота
$Pd—SiO_2$	Бензойная	0,25	121	Кислота
	о-Фталевая	0,09	131	Фталевый ангидрид
	Изофталевая	0,11	62—63	Метиловый эфир
	Терефталевая	0,05	139—140	Метиловый эфир
$Pt—SiO_2$	Бензойная	0,18	121	Кислота
	о-Фталевая	0,12	131	Фталевый ангидрид
	Изофталевая	0,098	63—64	Метиловый эфир
	Терефталевая	0,06	138—139	Метиловый эфир

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование продуктов превращений н. гептана в контакте с Pt, Pd, Rh и Ru, отложенными на SiO_2, при 460° под давлением 20 атм водорода в проточной системе показывает, что часть исходного гептана подвергается дегидроциклизации с образованием толуола:

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - CH_3 + 4H_2.$$

Большого интереса заслуживает факт образования ароматических углеводородов на Pd- и Rh-катализаторах. Как известно, Казанский и Арешидзе [9] при проведении н.октана на Pd-угле при атмосферном давлении и температуре 300—310° образования ароматических углеводородов не наблюдали. Отсюда следует, что химическая природа носителя и изменение условий проведения опытов коренным образом изменяют свойства катализатора и характер поведения в контакте с ним углеводородов. Поведение н. алканов на Rh-катализаторе вообще не было изучено. Как видно из данных наших опытов, в принятых условиях этот катализатор ведет себя аналогично палладиевому.

Весьма интересным является впервые наблюденный нами факт непосредственного образования метилциклогексана (~5%) из н.гептана на $Ru—SiO_2$; он показывает, что промежуточной стадией контактно-каталитической дегидроциклизации н. гептана является гексагидротолуол. Это интересное наблюдение мы постараемся развить более детально в на

ших дальнейших экспериментальных работах. Казанский, Либерман и Батуев [10] на основе исследования продуктов катализа 3,3-диметилгексана на платинированном угле также пришли к заключению, что ароматизация алканов на платине идет через промежуточное образование шестичленного цикла. Авторы установили наличие в продуктах реакции 1,1-диметилциклогексана.

Образование ксилолов, по нашему мнению, объясняется метилированием толуола возникающими в условиях опыта метиленовыми радикалами, а присутствие бензола — частичным деметилированием толуола. Источниками метиленовых радикалов в наших условиях могли явиться, с одной стороны, глубокое разложение н. гептана, а с другой — распад образующихся в принятых условиях шестичленных цикланов, как это было показано еще в 1934 г. Зелинским и Шуйкиным [11].

Судя по характеру и разнообразию полученных продуктов катализа, видно, что в контакте с взятыми для исследования металлическими катализаторами, отложенными на силикагеле, н. гептан претерпевает глубокие превращения:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + CH_4$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$$

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 \qquad CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 + CH_4$$

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3 + CH_4$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3 \qquad CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$$

Метилциклогексан $\xrightarrow{-3H_2}$ толуол $\xrightarrow{-CH_4}$ бензол

Толуол $+ CH_2''$ → о-, м-, п-ксилолы

ВЫВОДЫ

1. Исследованы превращения н.гептана в контакте с Ru, Rh, Pd и Pt, отложенными на силикагеле, в проточной системе под давлением водорода в 20 атм при 460°. Рутений, родий и палладий применены для изучения превращений н. гептана впервые.

2. Показано, что в принятых условиях н.гептан претерпевает ряд глубоких превращений по различным направлениям; среди ароматических углеводородов, кроме толуола, найдены бензол и ксилолы. В парафиновой части катализата обнаружены углеводороды изостроения состава C_5—C_7.

3. В продуктах катализа н. гептана на Ru—SiO_2 обнаружен в заметном количестве (~5%) метилциклогексан. Этот факт свидетельствует о том, что промежуточной стадией реакции дегидроциклизации алканов с цепочкой C_6 и выше является образование шестичленного цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Haensel a. G. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 43, 2102 (1951).
2. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 5, 879; Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Н. Г. Бердникова, ДАН 89, 1029 (1953).
3. F. G. Ciapetta a. I. B. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 147 (1953).
4. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 62, 497 (1948); 67, 287 (1949); Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и А. М. Рубинштейн, ДАН 79, 89 (1951).
5. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 2, 110.
6. В. М. Татевский, Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко и Р. Я. Левина, ЖФХ 23, 657 (1949).
7. F. Ullman, Ber. 36, 1793 (1903).
8. Б. Л. Молдавский, Г. Л. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ 7, 167 (1937).
9. Б. А. Казанский и Х. И. Арешидзе, Сообщ. АН Груз. ССР 3, 887 (1942).
10. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и М. И. Батуев, ДАН 61, 67 (1948).
11. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН 3, 255 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Е. А. ТИМОФЕЕВА и Н. И. ШУЙКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КОНТАКТЕ С ПРИРОДНЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

ообщение 2. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА, МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ТОЛУОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРОШКОВСКОЙ ГЛИНЫ

Как известно, каталитический крекинг в нефтяной промышленности имеет в настоящее время большое значение. В связи с этим несомненный интерес представляет изучение поведения индивидуальных углеводородов азличных классов в контакте с алюмисиликатами.

В литературе имеются данные по крекингу цикланов в присутствии интетических алюмосиликатных катализаторов. Фрост [1] считает, то нафтены в контакте с алюмосиликатами, повидимому, крекируются образованием олефинов, а последние в результате изомеризации и разложения дают углеводороды разветвленного строения. Блох и Томас 2] изучали превращения декалина и тетралина в присутствии синтетиеского циркониево-алюмосиликатного катализатора при 400—500° и поазали, что в процессе катализа идут реакции дегидрогенизации, изомериации, разрыва кольца и перераспределения водорода. Гринсфельдер Воге [3] исследовали крекинг 11 нафтенов с числом углеродных атомов т 6 до 18 в контакте с алюмосиликатным катализатором состава SiO_2 6,2%, ZrO_2 9,4% и Al_2O_3 4,4% (при 450—550°). Авторы показали, что корость разложения цикланов быстро растет с увеличением молекулярого веса и не зависит от их структуры. Так, глубина превращения повышается от 7% для углеводородов состава C_6 до 79% для углеводородов остава C_{18}.

Маслянский и Берлин [4] при исследовании превращений циклогесана на синтетическом алюмосиликате при 515—560° под обыкновенным авлением установили, что распад циклогексана происходит в направлеии преимущественного образования газообразных веществ, среди котоых преобладают водород и метановые углеводороды. Изомеризация иклогексана в метилциклопентан протекает лишь в малой степени. опытах, проведенных этими авторами [5] с метилциклогексаном при 515°, оказано, что в продуктах реакции, наряду с толуолом, содержатся *o*-, - и *p*-ксилолы, этилбензол, триметилбензол и другие ароматические углеодороды с т. кип. выше 170°. В продуктах превращения метилциклоксана обнаружен диметилциклопентан, а также парафиновые и олефиовые углеводороды.

Таким образом, при катализе цикланов в присутствии синтетических юмосиликатных катализаторов под атмосферным давлением протекают еакции крекинга, изомеризации, алкилирования, расщепления кольца дегидрогенизации. Глубина превращения цикланов зависит от их молеулярного веса: чем выше молекулярный вес, тем больше степень превраения циклана. Интересным фактом является присутствие в продуктах оевращений циклогексана и метилциклогексана смеси сложных аромати-еских углеводородов (ксилол, триметилбензолы).

Томас, Гекстра и Принкстон [6] исследовали крекинг этилбензола, кумола, н. бутилбензола и технического амилбензола в присутствии синтетических алюмосиликатных катализаторов при 400—500°. Оказалось, что если боковая цепь содержит три или более углеродных атома, то в процессе катализа она легко отщепляется с образованием бензола. Этилбензол и толуол более устойчивы, чем указанные выше углеводороды.

Из приведенного литературного материала видно, что хотя превращения цикланов и ароматических углеводородов в контакте с синтетическими алюмосиликатами изучены довольно подробно, однако имеется еще ряд вопросов, требующих своего разрешения. К таким относятся сложность протекающих процессов, последовательность реакций и другие вопросы, связанные с изучением механизма каталитического крекинга.

В своей работе мы преследовали задачу изучить поведение циклогексана и метилциклогексана в контакте с природным алюмосиликатом (трошковской активированной глиной) и выяснить последовательность реакций, протекающих в процессе катализа цикланов. С этой целью нами были изучены превращения толуола в условиях, аналогичных условиям, в которых исследовались превращения метилциклогексана. В результате проведенного исследования мы обнаружили определенные закономерности поведения цикланов в присутствии природного алюмосиликата и установили, что идущие одновременно с дегидрогенизацией цикланов реакции алкилирования последних в данном случае имеют преобладающее значение. Данная работа является продолжением наших исследований по изучению каталитических свойств трошковского каолина [7, 8, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовленные нами для исследования чистые углеводороды обладали следующими свойствами:

	Т. кип. в°С (испр.)	n_D^{20}	d_4^{20}
Циклогексан	80,7	1,4265	0,7787
Метилциклогексан	100,3—100,8	1,4230	0,7699
Толуол	110,7	1,4960	0,8663

Условия проведения опытов и методика анализа

Контактирование проводилось в аппаратуре проточного типа при атмосферном давлении с объемной скоростью 0,3 при 450° и 500°. Катализатор готовился из активированной трошковской глины. Активация проводилась серной кислотой. Химический состав глины указан в одной из наших предыдущих работ [7]. Все опыты были проведены с одной и той же порцией катализатора (объем 100 мл, вес 92,5 г, длина слоя 44,0 см, внутренний диаметр каталитической трубки 20 мм).

После каждой серии опытов с одним углеводородом катализатор регенерировался окислением кислородом воздуха при 500° в течение 4—5 час. Сульфирующиеся углеводороды определялись поглощением 2%-ным олеумом, а иодные числа — по Маргошесу [10]. Для отделения нафтеново-парафиновой части катализата от ароматических и непредельных углеводородов был использован адсорбционный метод. Состав некоторых фракций катализатов исследовался снятием спектров комбинационного рассеяния света.

Контактно-каталитические превращения циклогексана

Превращения циклогексана изучались при 450 и 500°. Углеводород пропускался порциями по 50 мл (38,9 г). Свойства полученных катализатов показаны в табл. 1 (приводятся данные типичных опытов).

Таблица 1

Свойства катализатов циклогексана

Температура опыта в °C	Выход катализата в %	Выход газа в л (НТД)	Свойства катализата				
			n_D^{20}	d_4^{20}	сульфирующиеся в объемн. %	иодное число	содержание непредельных в вес.%
450	97,5	0,500	1,4260	0,7767	2,7	0,3	0,1
500	95,1	1,507	1,4265	0,7748	5,2	5,8	1,9

Анализ газа

Температура	450°	500°
Непредельные	9,6%	8,7%
Водород	90,1%	87,0%
Парафиновые	0,3%	4,3%

Более подробное исследование катализатов, полученных как при 450°, так и при 500°, показало, что они имеют примерно одинаковый состав. Поэтому данные исследования катализата, полученного при 450°, здесь не приводятся.

Исследование катализата, полученного в опытах при 500°

Соединенный катализат (из шести опытов) в количестве 213 г был разделен на ректификационной колонке эффективностью в 28 теоретических тарелок на 3 части, свойства которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства фракций катализата циклогексана

№ фракции	Пределы выкипания в °C (испр.)	Количество в г	Свойства фракций			
			n_D^{20}	d_4^{20}	сульфирующиеся в %	иодное число
I	57,0—80,4	15,3	1,4220	0,7655	11,0	30,6
II	80,4—80,8	164,2	1,4263	0,7780	0,0	0,0
III	80,8—210,0	30,2	1,4410	0,7960	22,5	2,8
Остаток		0,3	1,5240	—	—	—

Часть катализата, выкипавшего в пределах 57,0—80,4°, в количестве 12,6 г была еще раз перегнана на той же колонке (на декановой «подушке»). Было получено 8,2 г практически чистого циклогексана (n_D^{20} 1,4260; d_4^{20} 0,7780) и 4,0 г фракции с т. кип. 65,5—78,4° (испр.); n_D^{20} 1,4185 и d_4^{20} 0,7571. Исследование этой фракции методом комбинационного рассеяния света показало, что она, кроме циклогексана, содержит бензол, метилциклопентан и непредельные углеводороды (вероятно, главным образом цис-гексен-2).

Из третьей фракции катализата (см. табл. 2) при помощи адсорбции на силикагеле были удалены ароматические углеводороды. Выделенная в этой операции деароматизированная часть (29,0 г) перегналась над натрием в пределах 79,8—81,0° (испр.); она имела n_D^{20} 1,4270 и d_4^{20} 0,7782, что соответствует свойствам циклогексана.

Ароматические углеводороды с примесью непредельных выкипали в интервале 110—190° и имели n_D^{20} 1,5170; ввиду незначительного их количества (0,8 г) они детальному исследованию не подвергались.

Таким образом, при контактировании циклогексана с трошковской активированной глиной при 500° получается некоторое количество ароматических углеводородов — бензола и его гомологов; были найдены непредельные углеводороды и незначительное количество метилциклопентана. В катализатах опытов, проведенных при 450°, бензол найден не был.

Схематически превращения циклогексана в контакте с трошковской активированной глиной при 500° можно изобразить следующей схемой:

CH_3-циклопентан ← Качеств. — циклогексан (H) → 2% Непредельные углеводороды; → 3% Ароматические углеводороды (т. кип. 80—190°); ↓ 5% Газ + „кокс"

Общая глубина превращения циклогексана 11—12%.

Контактно-каталитические превращения метилциклогексана

Метилциклогексан пропускался над тем же контактом порциями по 100 мл (77,0 г) каждая. Свойства полученных катализатов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства катализатов метилциклогексана

№ опыта	Температура опыта в °C	Выход катализата в вес.%	Выход газа в (НТД)	Свойства катализата: n_D^{20}	d_4^{20}	сульфирующиеся в объемн.%	иодное число
1	450	94,8	1,462	1,4195	0,7661	8,5	5,1
2	450	96,3	1,426	1,4200			
3	500	89,3	3,373	1,4228	0,7695	15,0	11,1
4	500	86,8	3,290	1,4232			

Анализ газа

Температура	450° (опыт 1)	500° (опыт 3)
Непредельные	15,6%	18,2%
Водород	42,6%	35,7%
Парафиновые	41,8%	46,1%

Результаты исследования катализата метилциклогексана, полученного в опытах при 450°, здесь не приводятся, так как этот катализат по составу принципиально не отличался от катализата, полученного при 500°.

Исследование катализата метилциклогексана, полученного в опытах при 500°

Порция соединенного катализата из опытов, проведенных при 500° (в количестве 57,7 г), была разделена при помощи адсорбции на силикагеле на нафтеново-парафиновую (иодное число 0,6) и ароматическую (иодное число 25,0) части. Кривая разгонки при 760 мм нафтеново-парафиновой части катализата показана на фиг. 1. Свойства полученных при этом фракций представлены в табл. 4.

Из-за недостатка вещества первая фракция исследованию не подвергалась. Во второй фракции методом комбинационного рассеяния света обнаружены, кроме неизмененного метилциклогексана, н. гептан, 2-метилгексан и 3-метилгексан. В третьей фракции был найден 1,2-диметилцикло-

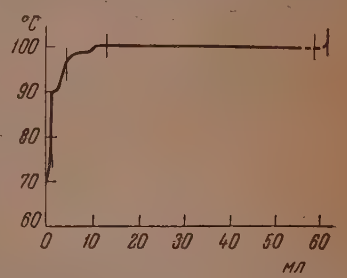
Таблица 4

Свойства фракций соединенного катализата метилциклогексана, полученного в опытах при 500°

№ фракций	Пределы выкипания в °C	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °C
I	72— 86,4	0,5	1,4080	—	—
II	86,4— 98,0	2,9	1,4140	0,7533	50,8
III	98,0—100,2	8,5	1,4220	0,7700	42,7
IV	100,2—100,9	32,3	1,4228	0,7698	—
V	100,9—102,6	2,5	1,4228	0,7699	38,8
Остаток		0,2	1,4310	—	—

пентан, что подтверждается свойствами этой фракции (см. кривую разгонки на фиг. 1). Четвертая и пятая фракции практически состояли из неизмененного метилциклогексана.

Выделенные в количестве 6,6 г путем адсорбции ароматические углеводороды (вместе с непредельными) выкипали в пределах 98—202° и имели n_D^{20} 1,4800 и d_4^{20} 0,8357. Из этой смеси была отогнана в количестве 1,8 г более узкая фракция 105—150° (n_D^{20} 1,4900), которая была подвергнута окислению щелочным раствором перманганата. Из продуктов окисления удалось выделить бензойную кислоту (т. пл. 121°) и в виде метиловых эфиров — изофталевую и терефталевую кислоты (метиловый эфир изофталевой кислоты имел т. пл. 63°, а терефталевой 141°). Полученные данные подтверждают присутствие в окисляемой фракции толуола, а также *m*- и *p*-ксилолов.



Фиг. 1. Кривая разгонки нафтено-парафиновой части катализата метилциклогексана

Таким образом, при катализе метилциклогексана в присутствии трошковской активированной глины имеет место образование толуола, ксилолов и более сложных гомологов бензола; наблюдается также изомеризация с сжатием шестичленного цикла в пятичленный. Кроме того, в принятых условиях происходит, повидимому, расщепление кольца 1,2-диметилциклопентана с образованием н.гептана и возможных его изомеров. В процессе катализа образуются также в небольшом количестве (3%) непредельные углеводороды.

Превращения метилциклогексана в контакте с трошковской активированной глиной при 500° схематически можно изобразить следующим образом:

C—C—C—C—C—C—C ← Качеств. — CH_3-H (метилциклогексан) — 3% → Непредельные углеводороды

C—C—C—C—C—C (с боковой группой C) ← Качеств. — 11% → Толуол, ксилолы и высшие гомологи бензола

C—C—C—C—C—C (с боковой группой C) ← Качеств. — Качеств. → 1,2-диметилциклопентан (CH_3, CH_3)

12% ↓ Газ + „кокс"

Глубина превращения 30—32%.

Сравнение поведения циклогексана и метилциклогексана в условиях их контакта с трошковской глиной показывает, что в отношении реакцион-

ной способности циклогексан значительно уступает метилциклогексану. Так, глубина превращения его при 500° не превышает 11—12%, тогда как для метилциклогексана в тех же условиях она достигает 30—32%; циклогексан в принятых условиях дает 3% ароматических углеводородов, а метилциклогексан 11%; в катализатах циклогексана алканы не найдены, тогда как в продуктах превращений метилциклогексана обнаружены н. гептан, 2-метилгексан и 3-метилгексан.

н. Гептан и 3-метилгексан, повидимому, образовались в результате размыкания обнаруженного нами 1,2-диметилциклопентана — продукта изомеризации метилциклогексана с сжатием цикла; 2-метилгексан в данном случае мог образоваться изомеризацией н.гептана.

Контактно-каталитические превращения толуола

В контакте с тем же катализатором было проведено при 500° 100 мл толуола порциями по 50 мл (43,3 г). Свойства полученных катализатов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства катализатов толуола

№ опыта	Выход в вес. %	Выход газа в л (НТД)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	96,8	0,308	1,4960	0,8660
2	97,0	0,495	1,4960	

Таблица 6

Свойства фракций катализата толуола

№ фракции	Пределы выкипания в °C	Количество в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}
I	78,8— 83,5	1,1	1,4998	—
II	83,5—111,8	96,5	1,4970	0,8670
III	111,8—157,8	2,0	1,5190	—
Остаток		0,4	1,5300	—

Катализаты содержали следы непредельных углеводородов. Соединенный катализат (82,3 г) был разогнан на ректификационной колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок на три фракции. Кривая разгонки показана на фиг. 2; свойства фракций представлены в табл. 6.

Фиг. 2. Кривая разгонки катализата толуола

Таким образом, при катализе толуола в контакте с активированной трошковской глиной получается примерно 1% бензола и свыше 2% ароматических углеводородов, кипящих в пределах 111,8—157,8°; 96,5% толуола практически остается неизмененным.

Сопоставление полученных данных с результатами превращения метилциклогексана вносит некоторую ясность в последовательность реакций, протекающих в процессе катализа метилциклогексана. В самом деле, толуол в принятых условиях катализа, как и следовало ожидать, оказался устойчивым: почти 97% его осталось в неизмененном виде. Если бы реакция дегидрогенизации метилциклогексана являлась первичной, то основная масса образующихся ароматических углеводородов состояла бы из толуола, фактически же при превращениях метилциклогексана толуола образовалось гораздо меньше, чем более сложных гомологов бензола. Следует полагать, что в принятых условиях, наряду с реакциями крекинга и изомеризации гексаметиленового цикла, имеет место и его алкилирование

продуктами распада. Последующее дегидрирование этих высших гомологов циклогексана и приводит к образованию соответствующих ароматических углеводородов. При этом в превращениях циклогексана и метилциклогексана не исключается также возможность алкилирования образующихся в результате их дегидрирования бензола и толуола теми же продуктами крекинга цикланов.

ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения циклогексана, метилциклогексана и толуола в контакте с трошковской активированной глиной при 450 и 500°.

2. Показано, что степень превращения цикланов растет с увеличением их молекулярного веса: у циклогексана она равна 11—12%, у метилциклогексана 30—32% (при 500°).

3. В продуктах превращения циклогексана найдены не только бензол, но и его гомологи, а также метилциклопентан и непредельные углеводороды.

4. Превращения метилциклогексана в принятых условиях сопровождаются образованием толуола, *m*- и *p*-ксилолов и других гомологов бензола, а также диметилциклопентана, алканов, являющихся, повидимому, продуктами расщепления кольца диметилциклопентана, и непредельных углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Фрост, ЖФХ **14**, 1313 (1940).
2. H. S. Bloch a. C. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1589 (1944).
3. B. S. Greensfelder a. H. H. Voge, Ind. Eng. Chem. **37**, 1038 (1945).
4. Г. Н. Маслянский и Т. С. Берлин, ЖОХ **16**, 1643 (1946).
5. Г. Н. Маслянский, Е. И. Межебовская и Т. С. Берлин, ЖОХ **16**, 1823 (1946).
6. C. L. Thomas, J. Hoekstra, J. T. Prinkston, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1694 (1944).
7. Н. И. Шуйкин и Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, № 6, 728.
8. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, № 3, 489.
9. Н. И. Шуйкин и Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 4, 678.
10. Методы испытания нефтепродуктов, Гостоптехиздат, Л.—М., 1949, стр. 123.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, К. Г. РУДНЕВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ С МИНЕРАЛЬНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Важной особенностью скелетного никелевого катализатора является его высокая химическая активность. Буго с сотрудниками [1] установили, что в отличие от никелевого катализатора, полученного восстановлением закиси, скелетный никелевый катализатор образует твердую амальгаму со ртутью. Обри [2] нашел, что подобно никелю, насыщенному водородом катодно [3], скелетный никель также вытесняет медь из растворов ее сернокислой и уксуснокислой солей; он легко реагирует с растворами сульфита, гипосульфита, селенита, восстанавливает иодаты, хлораты, броматы, перманганаты, феррицианиды и другие минеральные окислители. Никель, полученный восстановлением закиси, в аналогичных условиях не реагирует с окислителями. Восстановительное действие скелетного никелевого катализатора во всех этих случаях приписывается только сорбированному водороду.

Полученные в нашей работе данные показывают, что совершенной избирательности восстановительного действия нет: не только водород, но и металл вовлекается в окислительновосстановительный процесс. В зависимости от характера процесса сорбированный в никеле водород реагирует в первую очередь, либо водород и металл одновременно взаимодействуют с окислителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика и условия опыта

Реакция проводилась в стеклянной утке, снабженной отводными трубками и фильтром. Применялся скелетный никель, полученный выщелачиванием 50%-ного Ni—Al-сплава 20%-ной едкой щелочью при 100°, хранившийся под водой. Ложечка пасты никеля через воронку смывалась водой в промытую азотом утку, прибавлялся окислитель, закрывались краны и смесь встряхивалась на механической качалке при комнатной температуре. Металл отделялся от жидкости, определялось остаточное содержание водорода в нем, а в фильтрате — остаточное количество окислителя.

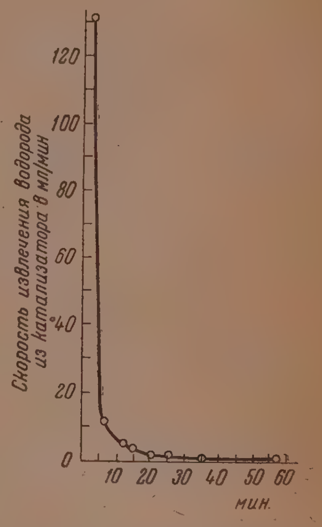
Взаимодействие скелетного никелевого катализатора с марганцовокислым калием

При прибавлении к суспензии никеля в воде раствора марганцовокислого калия последний быстро обесцвечивался. Реакция протекала с большой скоростью, и не было возможности кинетически проследить, какой из компонентов — водород или никель — реагирует первым. Вероятно, оба они реагируют одновременно. Действительно, специальным опытом нами

установлено, что никель, обезводороженный при помощи бензохинона [4], также быстро восстанавливает марганцовокислый калий в комнатных условиях.

Взаимодействие скелетного никелевого катализатора с иодноватокислым натрием

К ложечке никеля (1 г), суспендированного в 10 мл воды, было прибавлено избыточное относительно водорода, содержащегося в катализаторе, количество 0,6 N раствора окислителя ∼0,6083 г. Смесь встряхивалась, через определенные короткие промежутки времени качалка останавливалась и отбирались пробы раствора, в которых иодометрически определялось содержание остаточного иодноватокислого натрия.



Фиг. 1. Кинетика взаимодействия 1 г скелетного никелевого катализатора с иодноватокислым натрием при 20°

Как видно из табл. 1 и фиг. 1, кинетика реакции взаимодействия скелетного никелевого катализатора с иодноватокислым натрием в начале имеет тот же характер, что и кинетика реакции с бензохиноном [4]. В первые минуты реакция протекает с огромной скоростью, затем наблюдается резкий спад, и скорость ее все более снижается. Однако реакция не приостанавливается и после 76 мин. от начала опыта. Так, при стоянии в течение двух суток дополнительно израсходовалось ∼0,06 г окислителя. Общее количество израсходованного в этом опыте иодноватокислого натрия 0,5483 г соответствует 186,2 мл водорода. Затем катализатор был отмыт от окислителя (проба с подкисленным раствором иодистого калия) и в течение часа при 60° обрабатывался 0,8014 г бензохинона в диоксане с целью определения водорода [4], оставшегося в никеле после его обработки иодноватокислым натрием. Анализ образовавшегося гидрохинона показал, что после обработки никеля иодноватокислым натрием в нем остались неизвлеченными 39,3 мл водорода (опыт 1, табл. 2). Общее количество определенного таким путем водорода соответствует 225,5 мл на 1 г катализатора, что приблизительно на 50 мл больше количества водорода, определенного при помощи одного бензохинона. Следовательно, при длительном контакте иодноватокислый натрий реагирует не только с содержащимся в никеле водородом, но и с самим металлом.

Далее были проведены два опыта, в которых ложечка скелетного никелевого катализатора сначала обрабатывалась недостатоными количествами иодноватокислого натрия, а затем — дополнительно бензохиноном. Было предположено, что если иодноватокислый натрий вначале реагирует только с сорбированным водородом, а затем также с металлом, то общее количество водорода, определяемого при последовательной обработке никеля иодноватокислым натрием и бензохиноном, будет приближаться к определяемому при помощи одного бензохинона, если применить иодноватокислый натрий в недостатке.

Полученные результаты подтвердили это предположение. Так, например (опыт 2, табл. 2), после обработки никеля 0,4125 г иодноватокислого натрия, что соответствует 139,9 мл водорода (80% водорода, содержащегося в металле), дополнительно определено было по гидрохинону — 62,2 мл, а всего 202,1 мл водорода в 1 г никеля. Это только на 26 мл превышает

Таблица 1

Кинетика взаимодействия подноватокислого натрия со скелетным никелевым катализатором (1 г) при 20

№ проб	Время от начала опыта в мин.	Определено остаточного подноватокислого натрия в растворе в г	Прореагировало подноватокислого натрия между отбором проб в г	Соответствует извлечению из катализатора водорода в мл
1	3	0,2226	0,3857	131,0
2	8	0,1882	0,0344	11,6
3	12	0,1772	0,0110	3,8
4	16	0,1621	0,0151	5,1
5	21	0,1517	0,0104	3,5
6	27	0,1435	0,0082	2,8
7	33	0,1358	0,0077	2,6
8	44	0,1343	0,0015	0,5
9	76	0,1188	0,0155	5,3
10	После двух суток стояния	0,0600	0,0588	20,0
			Всего извлечено водорода . . .	186,2 мл

Таблица 2

Обезводороживание 1 г скелетного никелевого катализатора при помощи подноватокислого натрия

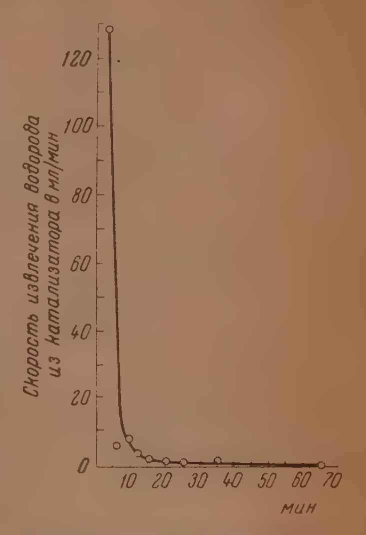
№ опытов	Условия опыта		Израсходовано		Извлечено водорода в мл			Окислено никеля в %
	температура в °С	длительность контакта в мин.	подноватокислого натрия в г	бензохинона в г	при помощи подноватокислого натрия	при помощи бензохинона	всего мл	
1	20	76	0,4895	—	166,2	—	166,2	—
1 (cont.)		Через двое суток	0,5483	0,1888	186,2	39,3	225,5	12,2
2	20	30	0,4125	0,2798	139,9	62,2	202,1	7,0
3	20	30	0,3067	0,3740	103,2	77,7	180,9	1,3
4	60	86	0,5482	0,1458	187,0	30,2	217,2	10,7

Таблица 3

Кинетика взаимодействия скелетного никелевого катализатора (1 г) с щелочным раствором иода при 20° (исходное количество иода — 2,8153 г)

№ проб	Время от начала опыта в мин.	Длительность качания между отбором проб в мин.	Определено остаточного иода в г	Прореагировало иода между отбором проб в г	Извлечено из катализатора водорода в мл
1	3	3	1,3617	1,4534	128,0
2	7	3	1,2956	0,0661	5,8
3	11	3	1,2057	0,0899	7,9
4	16	3	1,1620	0,0437	3,8
5	20	3	1,1407	0,0213	1,9
6	26	5	1,1208	0,0199	1,8
7	32	5	1,0974	0,0234	2,0
8	43	10	1,0566	0,0408	3,6
9	54	10	1,0368	0,0198	1,7
10	77	20	1,0368	0	0
				Всего извлечено водорода . . .	156,5 мл

количество водорода, определяемое в никеле при помощи бензохинона. С еще меньшим количеством окислителя 0,3067 г (опыт 3, табл. 2), соответствующим 103,2 мл водорода (60% водорода в никеле), дополнительно определено было по количеству образовавшегося гидрохинона 77,7 мл, а всего 180,9 мл водорода на 1 г никеля. Столько же его определяется и при помощи бензохинона. Следовательно, в начале процесса иодноватокислый натрий действительно взаимодействует только с водородом. После того как прореагирует основная часть водорода — 60—70%, параллельно с этой основной реакцией окисления водорода начинает протекать также медленное взаимодействие окислителя с металлом. Как и при обезводороживании бензохиноном, характер кинетики процесса здесь не изменяется при повышении температуры от 20 до 60°.



Фиг. 2. Кинетика взаимодействия 1 г скелетного никелевого катализатора с щелочным раствором иода при 20°

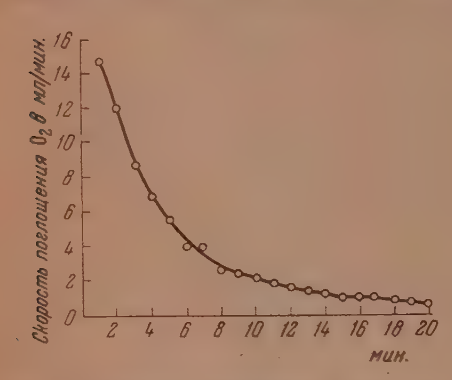
Поведение этого окислителя резко отличается от поведения марганцовокислого калия. В процессе с иодноватокислым натрием можно кинетически отличить начальную стадию, когда он реагирует только с водородом, от последующей, когда он, повидимому, взаимодействует также с металлом. В опытах 2 и 3 (табл. 2) с недостаточными количествами иодноватокислого натрия при 20° окисляется приблизительно 1,3—7% металла, а при 60° (опыт 4, табл. 2) с избытком окислителя — 11%.

Аналогичные результаты были получены нами в опыте по кинетике обезводороживания другого образца никеля щелочным раствором иода при 20°. При его приготовлении 5%-ный раствор щелочи прибавлялся к 0,5 N раствору иода лишь до его полного обесцвечивания. При этом в опыте с 4%-ным избытком окислителя (относительно водорода в никеле) определено почти столько же водорода — 136,9 мл, сколько в опыте с 60%-ным избытком его, 156,5 мл (табл. 3). Из фиг. 2 видно, что кинетика взаимодействия скелетного никеля с щелочным раствором иода имеет совершенно такой же характер, как и кинетика реакции с бензохиноном. Неактивный никель, предварительно обезводороженный при помощи бензохинона, не реагировал с щелочным раствором иода.

Взаимодействие скелетного никелевого катализатора с кислородом

Буго, Каттелан, Шабрие [1] в течение 30 дней обрабатывали 20 г скелетного никелевого катализатора, суспендированного в 100 мл воды, воздухом при комнатной температуре. Периодически отбирались пробы катализатора, которые анализировались на содержание общего и сорбированного водорода. Общий водород определялся растворением образца в соляной кислоте. Одновременно определялось содержание никеля в растворе. Разница между объемом общего водорода и объемом водорода, вытесненного из кислоты никелем, принималась за сорбированный водород. Таким путем они установили, что в 1 г никеля содержится ~140 мл водорода. Оказалось, что объем общего водорода в пробах никеля быстрее снижается во времени, чем объем сорбированного водорода. Отсюда авторы сделали вывод качественного характера, что при обработке катализатора кислородом его обезводороживание сопровождается окислением металла.

Примененная нами новая методика позволила исследовать скорость процесса и определить соотношение, в котором кислород распределяется между водородом и металлом. При встряхивании водной суспензии скелетного никелевого катализатора (1 г) в комнатных условиях в утке с кислородом последнего израсходовалось 101 мл, что на 13 мл превышает количество кислорода, требуемое для окисления водорода, содержащегося в никеле. На фиг. 3 показана скорость поглощения кислорода катализатором. Мы видим, что в первые минуты реакция протекает с максимальной скоростью, которая затем постепенно снижается. Характер кинетики реакции с кислородом резко отличается от характера кинетики процесса с бензохиноном и иодноватокислым натрием. С кислородом реакция протекает значительно медленнее, особенно в начальной стадии процесса. Вероятно, кислород также сорбируется никелем, не образуя, однако, сплошной пленки, которая мешала бы взаимодействию содержащегося в металле остаточного водорода с бензохиноном. Это согласуется с тем фактом, что и после 10—12-часовой обработки скелетного никелевого катализатора воздухом под водой в его рентгенограмме не были обнаружены линии закиси никеля [5].



Фиг. 3. Кинетика поглощения кислорода 1 г скелетного никелевого катализатора при 20°

Другой образец никеля (2 г), содержащий 378 мл водорода, был также обработан избытком кислорода, причем поглотилось 191 мл его. Затем по количеству образовавшегося гидрохинона в катализаторе было определено еще 121 мл остаточного водорода. Таким образом, только 257 мл (378—121) водорода прореагировали с кислородом, а остальные 63 мл кислорода $(191 - \frac{257}{2})$ могли израсходоваться на образование пленки на никеле.

Катализатор, полностью обезводороженный бензохиноном, не реагировал с кислородом в комнатных условиях. Из этого можно сделать вывод, что сорбированный в никеле водород определяет не только каталитическую, но и повышенную химическую активность склетного никеля.

Восстановление активности образцов катализатора, дезактивированных минеральными окислителями

Разумеется, после исчерпывающей обработки окислителями — перманганатом, кислородом, подноватокислым натрием и щелочным раствором иода — скелетный никель полностью теряет свою каталитическую активность. Это можно объяснить полным обезводороживанием катализатора, а также образованием на его поверхности блокирующей пленки. Ранее [6] нами было установлено, что катализатор, дезактивированный вследствие обезводороживания при помощи бензохинона, уже при 60° приобретает способность сорбировать водород (т. е. частично восстанавливает свою металл-водородную поверхность) и катализировать реакцию гидрирования при комнатной температуре. Так как поверхностная пленка закиси никеля при этой температуре, вероятно, не восстанавливается водородом, то можно ожидать различного эффекта в восстановлении каталитической активности водородом при 60° образцов скелетного никеля, обработанных различными окислителями. Полученные данные (табл. 4)

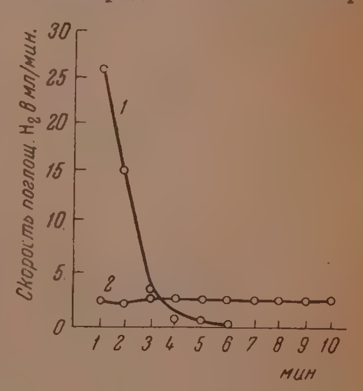
подтвердили это предположение. Опыты проводились следующим образом: 1 г активного скелетного никеля обрабатывался окислителем в атмосфере азота, тщательно отмывался от окислителя водой, а затем спиртом и насыщался при 60° водородом при встряхивании. Для испытания активности катализатора после обработки водородом к нему добавлялось 0,2495 г винилфенилового эфира в 10 мл спирта и фиксировалась скорость поглощения водорода при 20°.

Таблица 4

Восстановление активности образцов катализатора, дезактивированных окислителями

Окислитель	Расход окислителя на 1 г катализатора, выраженный в мл извлеченного водорода	Насыщение катализатора, обработанного окислителем, водородом при 60°		Активность катализатора в первые 4 мин. реакции гидрирования винилфенилового эфира по скорости поглощения водорода при 20° в мл/мин.
		расход водорода в мл	время насыщения в мин.	
Бензохинон [4]	176,0	60	60	4,3—1,6—1,1—1,1
O_2	159,0	12,4	20	0,6—0,4—0,4—0,4
$NaJO_3$	192,1	0	45	0—0—0—0
$NaJO_3$	68,8	16,8	35	2,8—2,8—2,8—2,6

После исчерпывающего окисления скелетного никеля кислородом и последующей обработки его водородом при встряхивании в течение 20 мин. при 60° поглотилось 12,4 мл водорода и катализатор обнаружил лишь едва заметную активность в реакции гидрирования. Результаты этого опыта согласуются со сделанным ранее выводом, что, окисляя сорбированный в никеле водород, кислород одновременно образует пленку на поверхности никеля, которая не мешает никелю вновь насыщаться водородом.



Фиг. 4. Скорость гидрирования 0,2495 г. винилфенилового эфира в спирте при 20°: *1* — с исходным неокисленным образцом; *2* — с образцом, окисленным $NaJO_3$ и затем обработанным водородом

Никель, обработанный избытком иодноватокислого натрия, при встряхивании в течение 45 мин. при 60°, не сорбировал водорода и не катализировал реакции гидрирования винилфенилового эфира и эвгенола. 1 г катализатора, обработанный недостаточным количеством иодноватокислого натрия в количестве, соответствующем 68,8 мл водорода, при встряхивании в течение 35 мин. при 60°, сорбировал 16,8 мл водорода и обладал заметной активностью в реакции гидрирования винилфенилового эфира (фиг. 4). Таким образом, подтвердилось наше предположение о том, что иодноватокислый натрий вначале взаимодействует с сорбированным водородом, а затем также с металлом; при окислении скелетного никеля избытком иодноватокислого натрия, наряду с обезводороживанием, наблюдается образование окисной пленки.

ВЫВОДЫ

1. Исследована избирательность взаимодействия компонентов скелетного катализатора — никеля и водорода — с минеральными окислителями при комнатной температуре.

2. Установлено, что при обработке катализатора марганцовокислым калием никель и водород одновременно участвуют в процессе.

3. В реакции с иодноватокислым натрием кинетически и аналитически установлено, что окислитель в первую очередь реагирует с сорбированным водородом, а во вторую — также с металлом.

4. Скорость реакции скелетного никеля с кислородом в 5—6 раз меньше скорости реакции с бензохиноном и иодноватокислым натрием. Примерно $^2/_3$ израсходованного кислорода реагируют с водородом, а $^1/_3$ — с металлом.

5. Полученные результаты показывают, что большая восстановительная способность скелетного никеля обусловлена наличием сорбированного в нем водорода и высокой дисперсностью самого металла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.I.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bougault, E. Cattelain, P. Chabrier, Bull. Soc. Chim. 5, 1699 (1938).
2. J. Aubry, Bull. Soc. Chim. 5, 1333 (1938).
3. H. Huntzicker, L. Kahlenberg, Trans. Electr. chem. Soc. 63, 349 (1933).
4. Л. Фрейдлин, К. Руднева, ДАН 81, 59 (1951).
5. Л. Кефели, С. Лельчук, ДАН 83, 697 (1952).
6. Л. Фрейдлин, К. Руднева, ДАН 83, 105 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА и Е. С. ВЛАСОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 67. О СВОЙСТВАХ ПОЛИЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Вопрос о зависимости свойств полиэфиров от их строения еще не нашел подробного освещения в литературе, несмотря на большое научное его значение как существенной части проблемы связи свойств и строения высокомолекулярных соединений. Имеются лишь отдельные попытки установить эту связь. Так, Хилл и Валкер [1] пытались показать на примере полиэфиров гомологического ряда, имеющего общую формулу: $—O(CH_2)_nOCOCH_2(CH_2)_mCH_2CO]_x$, где $n+m$ были равны в сумме: 14; 16; 18; 22, что изменение температур плавления происходит по плавной кривой. Из данных этих авторов вытекает, что температура плавления полиэфиров четных кислот не зависит от распределения метиленовых групп в кислоте или гликоле, а определяется общим количеством метиленовых групп в молекуле полиэфира. Ограниченность экспериментального материала, которым располагали указанные авторы, не позволили им сделать более широкие обобщения.

Второе исследование было проведено нами на примере ряда полиэфиров эйкозаметиленгликоля и гомологического ряда дикарбоновых кислот от щавелевой до себациновой [2,3]. При этом было найдено, что температуры плавления полиэфиров изменяются по ломаной линии таким образом, что температуры плавления полиэфиров дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода лежат выше, чем температуры плавления полиэфиров дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода. Оказалось, что кислота с нечетным числом атомов углерода образует полиэфир, плавящийся ниже, чем полиэфиры обеих соседних кислот с четным числом атомов углерода. Если рассмотреть отдельно изменение температур плавления полиэфиров из дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода, то оказывается, что имеется минимум. В противоположность этому кривая температур плавления полиэфиров дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода не имеет минимума, а плавно возрастает. Использовать имеющиеся в литературе данные о температурах плавления отдельных полиэфиров невозможно как из-за отсутствия некоторых точек, так главным образом потому, что температуры плавления полиэфиров, приведенные различными авторами, часто сильно отличаются [4]. Надежные данные можно получить лишь при проведении реакции получения полиэфиров в одинаковых условиях, что и явилось целью данного исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов и полученные результаты

Нами были получены полиэфиры из этиленгликоля, гексаметиленгликоля и декаметиленгликоля со следующими дикарбоновыми кислотами: щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипи-

новой, пимелиновой, пробковой, азелаиновой и себациновой. В случа щавелевой или малоновой кислот мы исходили из их диэтиловых эфиров в остальных случаях применялись свободные кислоты. Методика проведе ния опытов полиэтерификации была подробно описана ранее [2]. Эквимоле кулярная смесь гликоля и дикарбоновой кислоты нагревалась в атмосфер азота при 170° 10 час. и при 190° 2 часа, а затем в вакууме при 2 мм рт. ст при 190° 2 часа, при 210° 2 часа и при 250° 10 час. В случае диэтиловы эфиров щавелевой и малоновой кислот нагревание их с гликолями в ток азота проводилось при температурах 100°—6 час., 120°—2 часа, 140°— 4 часа, 170°—8 час., а затем в вакууме при 170°—5 час., при 200°—6 час. при 210°—1 час, при 220°—1,5 часа, при 230°—2 часа и при 240°—1 час У полученных полиэфиров были определены молекулярные веса по вяз кости их 0,5%-ных бензольных растворов, растворимости в бензоле спирте, а также температуры плавления. Полученные результаты при ведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства полиэфиров дикарбоновых кислот и некоторых полиметиленовых гликоле

Наименование полиэфира	Число атомов в звене	Т. пл. в °C	Растворимость полиэфира в г в 1000 мл		молекуляр-ный вес
			бензола	спирта	
Полиэтиленоксалат	6	159—161	2,26	—	—
Полиэтиленмалонат	7	—22——18	3,18	—	1150
Полиэтиленсукцинат	8	102—103	5,52	—	3760
Полиэтиленглутарат	9	—19——12	180,45	—	1220
Полиэтиленадипинат	10	47—52	182,84	11,5	2220
Полиэтиленпимелинат	11	25—29	181,15	—	2620
Полиэтиленсуберинат	12	63—65	184,08	—	1370
Полиэтиленазелаинат	13	44—47	181,84	17,4	2400
Полиэтиленсебацинат	14	72—74	169,80	9,7	1180
Полигексаметиленоксалат	10	70—72	186,12	3,06	3290
Полигексаметиленмалонат	11	—48——42	184,81	9,22	2270
Полигексаметиленсукцинат	12	52—55	171,12	5,3	3300
Полигексаметиленглутарат	13	28—34	174,08	20,0	2180
Полигексаметиленадипинат	14	55—58	189,92	8,86	3080
Полигексаметиленпимелинат	15	52—55	177,48	14,0	4650
Полигексаметиленсуберинат	16	61—65	172,92	3,9	3960
Полигексаметиленазелаинат	17	52—55	210,44	12,45	2520
Полигексаметиленсебацинат	18	65—68	181,16	4,90	3510
Полидекаметиленоксалат	14	76—79	165,56	—	2620
Полидекаметиленмалонат	15	29—34	159,08	—	2310
Полидекаметиленсукцинат	16	71—73	163,36	—	4370
Полидекаметиленглутарат	17	55—58	171,16	1,5	3800
Полидекаметиленадипинат	18	70—74	—	—	3340
Полидекаметиленпимелинат	19	63—66	—	—	3150
Полидекаметиленсуберинат	20	70—75	—	—	3880
Полидекаметиленазелаинат	21	67—69	—	3,2	4450
Полидекаметиленсебацинат	22	71—76	164,60	1,15	3270

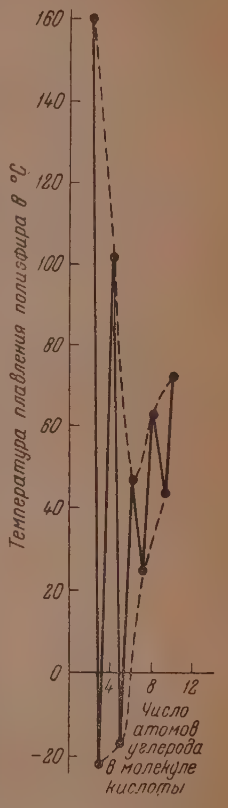
Как видно из данных табл. 1, температуры плавления и растворимост полиэфиров этиленгликоля, гексаметиленгликоля и декаметиленгликоля с дикарбоновыми кислотами находятся в определенной зависимости как от числа атомов углерода в молекуле кислоты, так и от того, яв ляется ли общее число атомов углерода в кислоте четным или нечетным Эта зависимость в общем такая же, как и у ранее исследованных поли эфиров эйкозаметиленгликоля [2,3], но отдельные моменты выражены бо лее резко и отчетливо.

Рассмотрим подробнее зависимость температур плавления, а затем растворимостей от строения полиэфиров, т. е. от природы кислоты и гли-

коля. Прежде всего следует отметить, что в рядах полиэфиров этиленгликоля, гексаметиленгликоля и декаметиленгликоля, так же как и в ранее описанном нами ряду полиэфиров эйкозаметиленгликоля, полиэфиры кислот с четным числом атомов углерода имеют более высокие температуры плавления, чем полиэфиры кислот с нечетным числом атомов углерода, как это видно из фиг. 1, 2 и 3, дающих графическую зависимость температур плавления полиэфиров соответствующих гликолей от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты.

Как видно из фиг. 1, температура плавления полиэфиров этиленгликоля и дикарбоновых кислот изменяется по ломаной линии. Однако, если рассмотреть отдельно изменение температур плавления полиэфиров этиленгликоля с четными и нечетными дикарбоновыми кислотами, то изменение в этих рядах выражается сравнительно плавными кривыми, изображенными на фиг. 1 пунктиром. Нужно подчеркнуть, однако, что ход этих кривых весьма отличен друг от друга, что указывает на то, что увеличение числа углеродных атомов в исходной дикарбоновой кислоте оказывает различное влияние на температуру плавления полиэфира.

В ряду полиэфиров из кислот с нечетным числом атомов углерода изменение температур плавления происходит по непрерывно восходящей кривой, в то время как в ряду полиэфиров из кислот с четным числом атомов углерода зависимость температур плавления выражается кривой с минимумом, приходящимся на полиэфир из адипиновой кислоты.



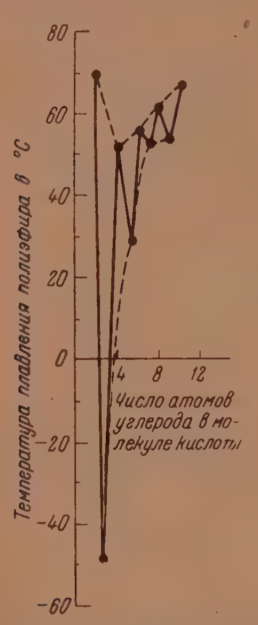
Фиг. 1. Изменение температур плавления полиэфиров этиленгликоля в зависимости от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты

Наибольшее изменение температур плавления при переходе от одного полиэфира к другому наблюдается между полиэфирами щавелевой и малоновой кислот и равно 181°; между полиэфирами янтарной и глутаровой кислот равно 121°, а между полиэфирами малоновой и янтарной кислот равно 124° и далее эта разность уменьшается. В ряду полиэфиров из нечетных кислот разность температур плавления наибольшая между полиэфирами из щавелевой и янтарной кислот, равна 57°, а затем падает и между полиэфирами из пробковой и себациновой кислот равняется лишь 10°. В ряду полиэфиров из нечетных дикарбоновых кислот изменения температур плавления выражаются меньшими цифрами, а именно, наибольшая разница при переходе от полиэфира глутаровой кислоты к полиэфиру пимелиновой кислоты составляет 44°.

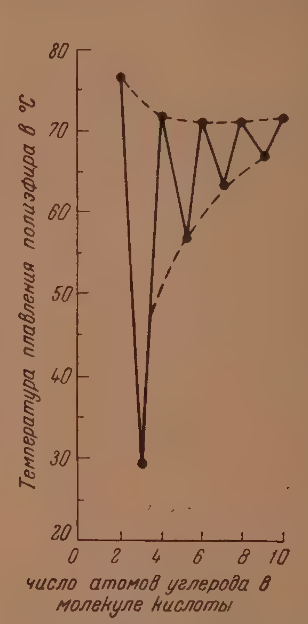
При рассмотрении кривой изменения температур плавления полиэфиров гексаметиленгликоля (фиг. 2) общая картина получается такая же, как и в случае этиленгликоля, с тем, однако, различием, что абсолютные величины цифр, показывающих разности температур плавления, будут меньше и минимум температур плавления в ряду полиэфиров из четных дикарбоновых кислот падает на полиэфир из янтарной кислоты. Разность температур плавления полиэфира гексаметиленгликоля и щавелевой кислоты с полиэфиром малоновой кислоты составляет 118°, т. е. меньше, чем в ряду полиэфиров этиленгликоля.

Изменение температур плавления полиэфиров декаметиленгликоля и дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в исходной кислоте показано на фиг. 3.

Как видно из фиг. 3, наибольшая разность температур плавления между полиэфирами щавелевой и малоновой кислот составляет только 47°. Разность между температурами плавления полиэфиров с четными кислотами также весьма мала и только полиэфир адипиновой кислоты плавится немного ниже остальных полиэфиров. В этом отношении картина сходна с наблюдавшейся нами ранее в случае полиэфиров эйкозаметиленгликоля [2, 3].



Фиг. 2. Изменение температур плавления полиэфиров гексаметилен гликоля в зависимости от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты



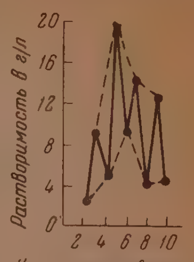
Фиг. 3. Изменение температур плавления полиэфиров декаметиленгликоля в зависимости от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты

Для характеристики межмолекулярных сил весьма интересной константой является растворимость полиэфиров в органических растворителях. В табл. 1 приведены величины растворимости полученных нами полиэфиров в бензоле и в спирте при 20°. Растворимость в бензоле была определена почти у всех полиэфиров, а растворимость в спирте — только у некоторых.

Легко видеть, что гликолевые эфиры щавелевой, малоновой и янтарной кислот имеют очень малую растворимость в бензоле, в противоположность всем остальным полиэфирам, которые имеют растворимость выше 160 г/л. Особенно высокой растворимостью отличается полигексаметиленазелаинат, превосходящий в этом отношении все исследованные нами полиэфиры.

Растворимость в спирте была определена систематически лишь для полиэфиров из гексаметиленгликоля. В этом случае бросается в глаза гораздо меньшее абсолютное значение величин растворимости, которые выражаются от 3,06 до 20 г/л, в то время как растворимость в бензоле доходила до 210,44 г/л. Второе обстоятельство заключается в том, что растворимость в бензоле не изменялась существенно в зависимости от того, были ли полиэфиры получены из четных или нечетных кислот, в то время как растворимость в спирте у всех полиэфиров из нечетных кислот значительно выше, чем у поли-

эфиров четных кислот. Так, растворимость полиэфиров из нечетных кислот изменяется в пределах от 3,06 до 8,86 г/л, в то время как растворимость в спирте полиэфиров гексаметиленгликоля и нечетных кислот изменяется в пределах от 9,22 до 20,0 г/л, т. е. значительно выше. Для иллюстрации на фиг. 4 приведена графическая зависимость растворимости в спирте полиэфиров гексаметиленгликоля от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты.



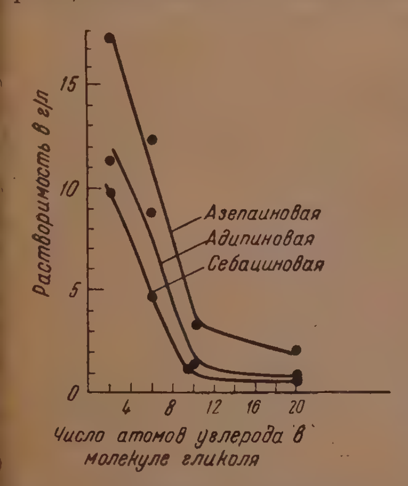
Фиг. 4. Изменение растворимости в спирте полиэфиров гексаметиленгликоля в зависимости от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты

Легко заметить, что в этом случае мы имеем зигзагообразную линию с тем отличием, что пики занимают полиэфиры нечетных кислот, а низкие места занимают полиэфиры из четных кислот. Эта зависимость соблюдается и у полиэфиров из других гликолей, как это мы видели на примерах синтезированных нами полиэфиров из этиленгликоля и декаметиленгликоля. Растворимость полиэфиров азелаиновой кислоты оказалась выше, чем растворимость полиэфиров из адипиновой или себациновой кислот.

На фиг. 5 показано, как изменяется растворимость в спирте полиэфиров адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле исходного гликоля. Из фиг. 5 видно, что наибольшей растворимостью отличаются полиэфиры азелаиновой кислоты, а полиэфиры адипиновой и себациновой кислоты им значительно уступают.

Обсуждение полученных результатов

Свойства исследованных нами полиэфиров определяются такими факторами, как изменение общего количества метиленовых групп при переходе от одного члена гомологического ряда дикарбоновых кислот к другому, так и взаимным расположением связей, которое изменяется при переходе от четных кислот к нечетным.



Фиг. 5. Изменение растворимости в спирте полиэфиров дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле гликоля

Для понимания различий в температурах плавления полиэфиров и в их растворимостях следует учесть то, что в составе макромолекулы полиэфира имеются такие группы, как —CH_2—, CO—, —O—, которые по-разному влияют на температуры плавления соединений, содержащих эти группы. В предыдущей работе нами были приведены детальные материалы, касающиеся вопроса о влиянии этих групп на температуры плавления органических соединений, содержащих эти группы [2, 3]. Поэтому здесь мы ограничимся лишь кратким резюме сущности этих данных.

Наличие простой эфирной кислородной связи в молекуле углеводорода приводит к увеличению гибкости полимерной цепи, вследствие более легкого вращения вокруг связи —C—O—C, и поэтому способствует понижению температуры плавления. Введение карбонильной группы в молекулу углеводорода вызывает повышение температуры плавления вследствие увеличения жесткости цепи, что ясно видно на примере

жирных кетонов, температуры плавления которых выше, чем у соответствующих углеводородов.

Таким образом, в полиэфире имеются два противоположных фактора влияющих на температуру плавления их — с одной стороны, кислородная связь, понижающая температуру плавления по сравнению с полиэтиленом, и, с другой стороны, карбонильная группа, повышающая температуру плавления. Кроме того, к этому нужно добавить влияние фактора четности, который сказывается особенно резко при переходе от ряда полиэфиров, полученных из четных кислот, к ряду полиэфиров, полученных из нечетных кислот. Фактор четности еще не имеет полного объяснения и, как мы указывали ранее [2, 3], его влияние можно будет понять, вероятно, на основании полярных влияний в молекуле дикарбоновых кислот. Этот вопрос будет нами рассмотрен более подробно в одной из следующих статей.

Если не учитывать влияние фактора четности, то можно достаточно убедительно объяснить ход кривых температур плавления полиэфиров из кислот с четным числом атомов углерода и из кислот с нечетным числом атомов углерода, которые изображены на фиг. 2, 3, 4 пунктирными линиями. Так, аномально высокие температуры плавления и малые растворимости первых полиэфиров этиленгликоля: полиэтиленоксалата и полиэтиленсукцината можно понять, если учесть, что в молекулах этих полиэфиров карбонильные группы имеют большой удельный вес. С уменьшением удельного веса карбонильных групп происходит понижение температур плавления и полиэтиленадипинат плавится при 47—52°. Параллельно с понижением содержания карбонильных групп падает также и содержание простых эфирных связей и увеличивается содержание метиленовых групп, что должно приводить к повышению температур плавления полиэфиров. Такой переломной точкой в ряду полиэфиров из этиленгликоля и четных кислот является полиэтиленадипинат, плавящийся при 47°.

В случае полиэфиров из нечетных кислот картина сильно изменяется вследствие действия фактора четности. В результате этого, повидимому, сильно увеличивается действие эфирной связи, приводящее к тому, что полиэфиры из дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода плавятся при значительно более низких температурах и увеличение содержания метиленовых групп нейтрализует это влияние, увеличивая температуру плавления при переходе от низших полиэфиров из кислот с нечетным числом атомов углерода к высшим гомологам.

Таблица 2

Изменение содержания карбонильных групп, эфирных кислородов и метиленовых групп в ряду полиэфиров этиленгликоля

Наименование полиэфира	Число атомов в остатке			Содержание в полиэфире в % по весу		
	гликоля	кислоты	звена полиэфира	карбонильных групп	эфирного кислорода	метиленовых групп
Полиэтиленоксалат	3	3	6	48,27	27,58	24,14
Полиэтиленмалонат	3	4	7	43,08	24,61	32,31
Полиэтиленсукцинат	3	5	8	38,88	22,22	38,90
Полиэтиленглутарат	3	6	9	35,44	20,25	44,31
Полиэтиленадипинат	3	7	10	32,56	18,60	51,16
Полиэтиленпимелинат	3	8	11	30,10	17,20	52,70
Полиэтиленсуберинат	3	9	12	28,00	16,00	56,00
Полиэтиленазелаинат	3	10	13	26,17	14,95	58,78
Полиэтиленсебацинат	3	11	14	24,56	14,03	61,41

Вместе с тем, если рассмотреть, как изменяется содержание карбонильных групп, эфирных кислородных связей и метиленовых групп,

выраженное в процентах, то получится картина, изображенная в табл. 2. Как видно из табл. 2, изменение содержания карбонильных групп, эфирного кислорода и метиленовых групп происходит весьма плавно от одного полиэфира к другому без скачков, поэтому объяснить резкое различие температур плавления только на основании изменения содержания карбонильных групп, эфирного кислорода и метиленовых групп невозможно. Решающая роль в этом принадлежит фактору четности, природу которого мы рассмотрим в будущем.

Если вернуться к рассмотрению полученных нами результатов, то легко видеть, что вытекавшее из работы Хилла и Валкера [1] предположение, будто температура плавления полиэфиров зависит лишь от общего количества метиленовых групп в молекуле и не зависит от того, как эти метиленовые группы распределены, т. е. находятся ли они в остатке кислоты или гликоля, в общем случае является неправильным. Для иллюстрации в табл. 3 приведены полиэфиры, имеющие одинаковое число атомов в основной молекуле (звене), и их температуры плавления.

Таблица 3

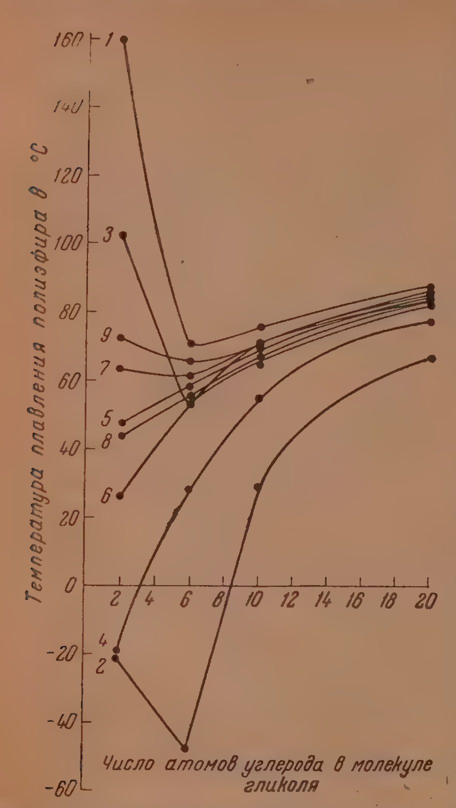
Температуры плавления полиэфиров с одинаковым числом атомов в звене

Общее число атом в в звене	Число атомов в остатке		Наименование полиэфира	Т. пл. полиэфира в °С
	гликоля	кислоты		
10	3	7	Полиэтиленадипинат	47—52
10	7	3	Полигексаметиленоксалат	70—72
11	3	8	Полиэтиленпимелинат	25—29
11	7	4	Полигексаметиленмалонат	—48—‑42
12	3	9	Полиэтиленсуберинат	63—65
12	7	5	Полигексаметиленсукцинат	52—55
13	3	10	Полиэтиленазелаинат	44—47
13	7	6	Полигексаметиленглутарат	28—34
14	3	11	Полиэтиленсебацинат	72—74
14	7	7	Полигексаметиленадипинат	55—58
14	11	3	Полидекаметиленоксалат	76—79
15	7	8	Полигексаметиленпимелинат	52—55
15	11	4	Полидекаметиленмалонат	29—34
16	7	9	Полигексаметиленсуберинат	61—65
16	11	5	Полидекаметиленсукцинат	71—73
17	7	10	Полигексаметиленазелаинат	52—55
17	11	6	Полидекаметиленглутарат	55—58
18	7	11	Полигексаметиленсебацинат	65—68
18	11	7	Полидекаметиленадипинат	70—74

Приведенные в табл. 3 десять пар полиэфиров относятся как к ряду полиэфиров четных кислот, так и к ряду полиэфиров нечетных кислот, и ни в одном случае нет такого близкого совпадения температур плавления, которое можно было бы рассматривать, как доказательство в пользу этого предположения. Наоборот, все десять пар полиэфиров, приведенных в табл. 3, говорят о противоположном, а именно, что температура плавления полиэфиров определяется не только числом атомов в звене или числом метиленовых групп в нем, но и тем, где расположены эти метиленовые группы в остатке кислоты или гликоля, что легко видеть из приведенных примеров.

Полученные результаты позволяют рассмотреть, как изменяется температура плавления полиэфиров различных дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в исходном гликоле, что изображено на фиг. 6. Как видно из фиг. 6, температуры плавления полиэфиров щавелевой, малоновой и янтарной кислот имеют минимумы, которые приходятся

на полиэфиры этих кислот с гексаметиленгликолем. Очевидно, в этих случаях действие эфирной кислородной связи достигает своего максимума, вызывая максимальное понижение температуры, после чего ее влияние начинает ослабляться вследствие увеличения количества метиленовых групп и повышения температуры плавления. У полиэфиров остальных кислот максимум отсутствует и наблюдается непрерывный подъем температур плавления по мере роста числа метиленовых групп в гликоле. Наконец, нужно отметить, что на фиг. 6, так же, как и ранее, отчетливо выявлено, что полиэфиры четных дикарбоновых кислот плавятся при более высоких температурах, чем полиэфиры нечетных дикарбоновых кислот.



Фиг. 6. Изменение температур плавления полиэфиров следующих кислот: *1* — щавелевой; *2* — малоновой; *3* — янтарной; *4* — глутаровой; *5* — адипиновой; *6* — пимелиновой; *7* — пробковой; *8* — азелаиновой; *9* — себациновой

ВЫВОДЫ

1. Получены в одинаковых условиях полиэфиры этиленгликоля, гексаметиленгликоля и декаметиленгликоля со следующими дикарбоновыми кислотами: щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, пробковой, азелаиновой и себациновой.

2. Найдено, что полиэфиры дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода плавятся выше, чем полиэфиры обеих соседних дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода.

3. Определены растворимости полученных полиэфиров в бензоле и спирте и найдено, что полиэфиры нечетных дикарбоновых кислот отличаются более высокой растворимостью в спирте.

4. Предложено объяснение изменению свойств полиэфиров в зависимости от их строения.

5. Установлено, что температуры плавления полиэфиров зависят не только от числа метиленовых групп в звене, но и от их расположения в нем.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hill a. E. E. Walker, J. Polymer Science. 3, 609 (1948).
2. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ДАН 89, 1017 (1953).
3. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 6, 1121.
4. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 273.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА и Е. С. ВЛАСОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 68. О ВЛИЯНИИ ЭФИРНОГО КИСЛОРОДА И БОКОВОЙ ЦЕПИ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРОВ

В предыдущем сообщении мы рассмотрели вопрос о зависимости свойств полиэфиров от их строения на примере полиэфиров этиленгликоля, гексаметиленгликоля и декаметиленгликоля и дикарбоновых кислот, таких, как щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая, пимелиновая, пробковая, азелаиновая и себациновая [1]. Полиэфиры этих гликолей и дикарбоновых кислот были получены в одинаковых условиях и поэтому их свойства могли быть сопоставляемы с целью нахождения зависимости от строения. При этом было установлено, что полиэфиры дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле плавятся выше, чем полиэфиры дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Точно так же растворимость в спирте первых оказалась ниже, чем у вторых.

Для объяснения изменения температур плавления в ряду полученных полиэфиров нами было предложено учитывать влияние простых эфирных связей, карбонильных групп и метиленовых группировок, входящих в молекулу полиэфира в различных количествах и разнообразных сочетаниях. С целью установления роли каждого из этих видов группировок в свойствах полиэфира нами были синтезированы полиэфиры, содержащие различное количество простых эфирных связей в молекуле исходного гликоля, а также получены полиэфиры с боковой метильной группой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов и полученные результаты

Методика получения полиэфиров применялась такая же, как было описано ранее [1, 2]. Пользуясь этой методикой поликонденсации, мы получили полиэфиры из дикарбоновых кислот, начиная от щавелевой и до себациновой, и таких гликолей, как диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и пропиленгликоль.

Свойства полученных полиэфиров приведены в таблице (стр. 1098)

У полученных полиэфиров были определены температуры плавления и растворимость в бензоле и этиловом спирте, а также молекулярный вес по вязкости их бензольных растворов.

Обсуждение полученных результатов

Рассмотрение свойств полиэфиров, приведенных в таблице, позволяет сделать некоторые выводы о связи между свойствами и строением полученных полиэфиров. Существенным обстоятельством, облегчающим возможность сравнения свойств полученных нами полиэфиров, является то, что последние получены в одинаковых условиях и имеют близкие величины молекулярных весов.

Таблица

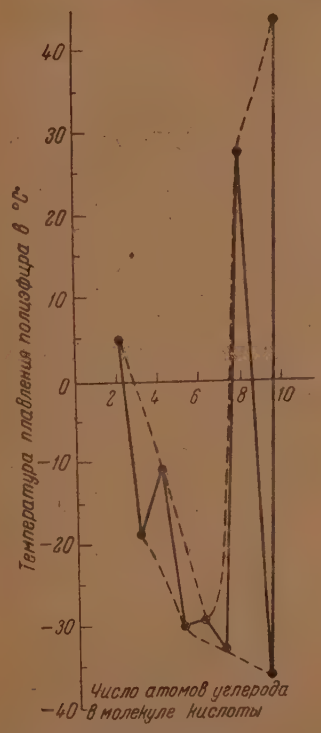
Свойства полиэфиров из дикарбоновых кислот и некоторых гликолей

Наименование полиэфира	Число атомов в звене	Т. пл. в °C	Растворимость полиэфира в г на 1000 мл		Молекулярный вес по вязкости
			бензола	спирта	
Полидиоксиэтиленоксалат . . .	9	5— —10	3,2	—	2930
Полидиоксиэтиленмалонат . . .	10	—18— —11	17,4	—	2100
Полидиоксиэтиленсукцинат . .	11	—11— —8	166,0	—	2400
Полидиоксиэтиленглутарат . .	12	—30— —22	184,4	—	2440
Полидиоксиэтиленадипинат . .	13	—29— —24	177,8	11,3	3780
Полидиоксиэтиленпимелинат . .	14	—32— —26	162,2	—	3640
Полидиоксиэтиленсуберинат . . .	15	28—35	160,0	—	3240
Полидиоксиэтиленазелаинат . .	16	—36— —31	185,1	19,0	2840
Полидиоксиэтиленсебацинат . . .	17	44—46	195,8	28,2	2080
Политриоксиэтиленоксалат . . .	12	—14— —10	9,1	—	3660
Политриоксиэтиленмалонат . . .	13	—34— —28	22,8	—	3160
Политриоксиэтиленсукцинат . .	14	—24— —18	160,2	—	2240
Политриоксиэтиленглутарат . .	15	—36— —28	195,5	—	2580
Политриоксиэтиленадипинат . .	16	—39— —30	90,8	20,6	2650
Политриоксиэтиленпимелинат . .	17	—42— —37	195,5	—	3180
Политриоксиэтиленсуберинат . .	18	—41— —36	80,1	—	2820
Политриоксиэтиленазелаинат . .	19	—43— —40	184,4	—	2160
Политриоксиэтиленсебацинат . .	20	28—33	186,8	29,9	2450
Полипропиленсукцинат	8	—2—0	182,9	—	1295
Полипропиленглутарат	9	—25— —18	182,3	—	1790
Полипропиленадипинат	10	—25— —20	187,4	33,4	1130
Полипропиленпимелинат	11	—37— —30	189,4	—	1630
Полипропиленсуберинат	12	—41— —34	185,0	—	1120
Полипропиленазелаинат	13	—46— —38	180,2	28,9	1300
Полипропиленсебацинат	14	—34— —26	179,9	10,3	1480

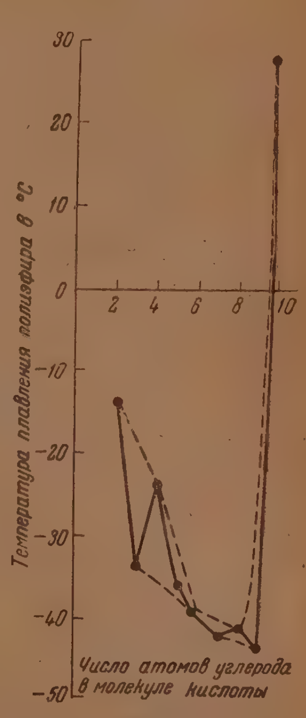
На фиг. 1 приведена кривая изменения температур плавления полиэфиров, полученных из диэтиленгликоля и дикарбоновых кислот. Как видно из фиг. 1, изменение температур плавления полиэфиров, полученных из диэтиленгликоля и дикарбоновых кислот, происходит по ломаной зигзагообразной линии, так же как и у ранее исследованных нами полиэфиров некоторых метиленгликолей [1, 2]. Температуры плавления полиэфиров четных дикарбоновых кислот лежат выше, чем соседних — нечетных. Однако сходство этим и исчерпывается. Если сравнить этот график с графиком температур плавления полиэфиров из метиленгликолей, то сразу же бросается в глаза существенное отличие, заключающееся прежде всего в том, что наибольшие разницы температур плавления приходятся на полиэфиры себациновой, азелаиновой, пробковой и адипиновой кислот, т. е. на полиэфиры последних кислот, в то время как у полиэфиров метиленгликолей наибольшие разницы были у полиэфиров первых кислот, т. е. щавелевой, малоновой и янтарной. Вторая особенность графика заключается в том, что кривая температур плавления полиэфиров нечетных кислот показывает понижение при переходе к кислотам с большим количеством метиленовых групп, в то время как в случае полиэфиров метиленгликолей при переходе от полиэфиров низших кислот к полиэфирам высших кислот имело место повышение температур плавления. Очевидно, в случае полиэфиров диэтиленгликоля влияние метиленовых групп полностью парализуется действием эффекта четности и эфирных кислородных связей. Кривая изменения температур плавления полиэфиров четных кислот имеет резко выраженный минимум, приходящийся на полиэфир адипиновой кислоты, и затем проявляет тенденцию к быстрому подъему, гораздо более резкому, чем у полиэфиров метиленгликолей. Очевидно, в этой области уже начинает сказываться влияние накопления метильных

групп, которые в этом случае вызывают повышение температуры плавления, как это мы наблюдали ранее на примере полиэфиров метиленгликолей, где переход к полиэфирам высших кислот всегда сопровождался повышением температуры плавления вследствие накопления метиленовых групп.

В случае полиэфиров, полученных из триэтиленгликоля и дикарбоновых кислот, картина несколько меняется, как это можно видеть из фиг. 2,



Фиг. 1. Изменение температур плавления полиэфиров диэтиленгликоля в зависимости от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты



Фиг. 2. Изменение температур плавления полиэфиров триэтиленгликоля в зависимости от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты

где изображен график температур плавления полиэфиров триэтиленгликоля.

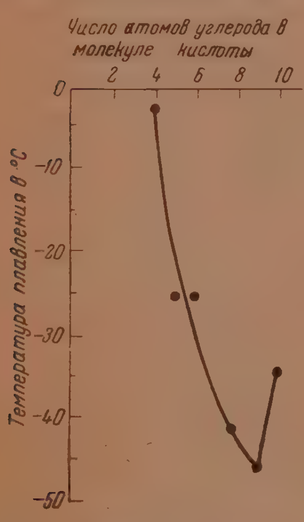
В этом случае, как видно из фиг. 2, зигзагообразный характер зависимости температур плавления от числа атомов углерода в молекуле исходной кислоты несколько нарушается у средних членов этого ряда, а именно, у полиэфиров глутаровой, адипиновой и пимелиновой кислот, и кривая приобретает плавный характер.

Кривая температур плавления полиэфиров нечетных кислот, так же как и в случае полиэфиров диэтиленгликоля, является нисходящей. Кривая температур плавления полиэфиров четных кислот также весьма сходна с кривой у соответствующих полиэфиров диэтиленгликоля и имеет минимум, приходящийся на полиэфир пимелиновой кислоты. Полиэфир себациновой кислоты показывает резкий скачок в температуре плавления, что может служить признаком того, что начинает проявляться влияние метиленовых групп. Это влияние в случае полиэфиров диэтиленгликоля начало отчетливо проявляться, начиная с полиэфира пробковой кислоты.

Таким образом, можно сказать, что прибавление еще одного эфирного кислорода в молекулу исходного гликоля нейтрализует влияние двух метиленовых групп.

Нужно отметить также, что полиэфиры из триэтиленгликоля имеют более низкие температуры плавления по сравнению с соответствующими полиэфирами диэтиленгликоля. Очевидно, это есть результат влияния второй простой эфирной связи. Этот результат аналогичен тому, который достигается введением первого эфирного кислорода. Действительно, полиэфиры этиленгликоля плавятся выше, чем полиэфиры диэтиленгликоля, причем особенно значительное понижение температур плавления наблюдается в случае полиэфиров четных дикарбоновых кислот.

Можно полагать, что при дальнейшем увеличении числа простых эфирных связей в молекуле исходного гликоля будет наблюдаться все более сильное выравнивание кривой температур плавления полиэфиров и она будет приобретать все более плавный характер, переходя в плавную линию. Так, в случае тетраэтиленгликоля и еще более у пентаэтиленгликоля можно ожидать полного уничтожения влияния эффекта четности кислоты. Таким образом, можно сделать совершенно определенный вывод, что влияние фактора четности и действие простых эфирных связей прямо противоположны. Фактор четности вызывает упорядочивание расположения макромолекул полимера в твердой фазе, в то время как простые эфирные связи способствуют введению беспорядка, облегчая подвижность макромолекул, делая их менее жесткими и потому более не упорядоченными по отношению друг к другу.



Фиг. 3. Изменение температур плавления полиэфиров пропиленгликоля в зависимости от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты

Для полной характеристики свойств полиэфиров из диэтиленгликоля и триэтиленгликоля следует отметить еще, что их растворимость, которая указана в таблице, по отношению к бензолу и спирту, подобно полиэфирам метиленгликолей, значительно отличается. Растворимость в бензоле значительно выше, чем в спирте. Кроме того, нужно отметить, что полиэфиры щавелевой и малоновой кислот растворяются значительно хуже, чем полиэфиры остальных дикарбоновых кислот, которые растворяются в количестве, превышающем 160 г/л, за исключением полиэфиров триэтиленгликоля с адипиновой и пробковой кислотами, растворимость которых немного ниже. Можно отметить, что растворимость полиэфиров в спирте растет с увеличением числа метиленовых групп в дикарбоновой кислоте. Так, полиэфиры диэтиленгликоля с адипиновой, азелаиновой и себациновой кислотами показывают увеличение растворимости в этом ряду, которая составляет соответственно 11,3; 19,0; 28,2 г/л.

Введение боковой метильной группы в молекулу полимера должно заметным образом отразиться на свойствах получаемого полимера. В таблице приведены температуры плавления полиэфиров пропиленгликоля и дикарбоновых кислот, начиная от янтарной до себациновой. Как видно, все они являются жидкостями и плавятся ниже 0°.

На фиг. 3 приведена кривая, показывающая изменение температур плавления полиэфиров пропиленгликоля в зависимости от количества атомов углерода в исходной дикарбоновой кислоте.

Как видно из фиг. 3, температуры плавления полиэфиров пропиленгликоля лежат на плавной кривой, имеющей минимум, приходящийся

на полиэфир азелаиновой кислоты, который плавится при наиболее низкой температуре по сравнению с остальными полиэфирами (—46°).

Таким образом, накопление метиленовых групп в исходной дикарбоновой кислоте, вплоть до семи, сопровождается понижением температуры плавления полиэфиров и, лишь начиная с себациновой кислоты, имеющей восемь метиленовых групп, начинается повышение температуры плавления. Второй особенностью кривой температур плавления полиэфиров пропиленгликоля является ее плавный характер и отсутствие зигзагообразного вида, столь характерного для кривых полиэфиров этиленгликоля и других метиленгликолей.

В случае полиэфиров пропиленгликоля, очевидно, полностью нейтрализовано действие фактора четности, и поэтому отсутствует различие в температурах плавления полиэфиров четных и нечетных дикарбоновых кислот. В этом отношении боковая метильная группа дает такой же эффект, как и простая эфирная связь в молекуле исходного гликоля, как это можно видеть на примере полиэфиров триэтиленгликоля, описанных нами ранее. Полиэфиры триэтиленгликоля и дикарбоновых кислот, начиная от янтарной и до пробковой включительно, также не показывали действия фактора четности, и их температуры плавления располагались на плавной линии.

Действие боковой метильной группы в этом смысле все же более эффективно, так как в случае пропиленгликоля все полиэфиры, начиная от янтарной и до азелаиновой кислоты, имеют температуры плавления, лежащие на плавной кривой линии. Большая эффективность боковой метильной группы как внутреннего пластификатора проявляется и в том, что все полученные нами полиэфиры пропиленгликоля оказались жидкими веществами, в то время как среди полиэфиров этиленгликоля лишь два, а именно, полиэфиры глутаровой и малоновой кислот, были жидкими при комнатной температуре, а все остальные были твердыми веществами.

Следует отметить также, что сильное пластифицирующее действие боковой метильной группы в полиэфирах пропиленгликоля проявляется также и в том, что с увеличением числа метиленовых групп в молекуле дикарбоновой кислоты происходит понижение температуры плавления полиэфиров, вплоть до полиэфира азелаиновой кислоты. И только у полиэфира себациновой кислоты происходит подъем кривой и начинается повышение температур плавления полиэфиров в соответствии с увеличением количества метиленовых групп в молекуле дикарбоновой кислоты.

Нами были получены данные по растворимости полиэфиров пропиленгликоля, которые приведены в таблице. Из этих данных видно, что растворимость полиэфиров пропиленгликоля в бензоле для различных дикарбоновых кислот, начиная от янтарной до себациновой, приблизительно одинакова и лежит в среднем около 184 г/л. Растворимость в спирте значительно ниже и изменяется от 10,3 г/л у полипропиленсебацината до 33,4 г/л у полипропиленадипината, т. е. уменьшается с ростом метиленовой цепочки дикарбоновой кислоты.

В заключение отметим, что результаты исследования полиэфиров диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и пропиленгликоля указывают на большое влияние, оказываемое простой эфирной связью и боковой метильной группой на свойства полиэфиров указанных выше гликолей с дикарбоновыми кислотами. При сравнении свойств полиэфиров указанных выше гликолей со свойствами полиэфиров тех же кислот с метиленовыми гликолями (этиленгликоль, гексаметиленгликоль, декаметиленгликоль, эйкозаметиленгликоль) [1, 2, 3] ясно видно, что последние полиэфиры представляют кристаллические вещества, в то время как первые являются веществами некристаллическими.

Вместе с тем, хотя в общем действие простой эфирной связи и боковой метильной группы равнозначно в том смысле, что и та и другая вызывают уменьшение кристалличности полимера, однако их относительные эффективности заметно отличаются. Если сравнивать их эффективность по унич-

тожению влияния фактора четности, то можно сказать, что действие метильной группы равноценно действию трех или четырех простых эфирных связей, т. е. одна метильная боковая группа в три — четыре раза эффективнее простой эфирной связи.

ВЫВОДЫ

1. Получены полиэфиры диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и пропиленгликоля с дикарбоновыми кислотами.

2. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных веществ на температуры плавления и растворимости полученных полиэфиров.

3. Показано, что введение боковой метильной группы в молекулу полиэфира дает эффект, аналогичный введению трех или четырех простых эфирных связей, резко уменьшая кристалличность полиэфира, снижая температуру плавления и повышая растворимость.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 6, 1082
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 6, 1121
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ДАН **89**, 1017 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, М. И. БАТУЕВ, П. В. ТЮПАЕВ, А. Д. МАТВЕЕВА

ОКСОНИЕВАЯ ТЕОРИЯ В СВЕТЕ ОПТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ У НЕКОТОРЫХ МОНОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ И ПОЛИГЛИКОЛЕЙ

В работах одного из авторов этой статьи [1], в связи с развивавшейся им на примере простых виниловых эфиров оксониевой теорией, было высказано предположение, что валентность кислорода в этих соединениях изменчива: в зависимости от условий кислород проявляет себя в них то как двух-, то как трехвалентный элемент.

Из истории исследования кислородсодержащих соединений известно, что кислороду различными авторами в различных соединениях и условиях опыта приписывалась валентность, равная не только двум и трем, но и более высокая, равная четырем и даже шести *. Естественно, представляет большой интерес выяснить природу наблюдаемой или предполагаемой в тех или иных случаях «аномальной» валентности кислорода и, соответственно, строение кислородсодержащих соединений. Это выяснение и предпринято в настоящей статье на примере некоторых простых виниловых эфиров методом комбинационного рассеяния света; попутно были исследованы некоторые изомерные этим эфирам циклические ацетали.

Были синтезированы и оптически исследованы следующие моновиниловые эфиры гликолей, полигликолей и изомерные им циклические ацетали: 1) моновиниловый эфир этиленгликоля ($CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2 - OH$); 2) моновиниловый эфир 1,3-пропиленгликоля ($CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$); 3) моновиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля ($CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$); 4) моновиниловый эфир диэтиленгликоля ($CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - OH$); 5) моновиниловый эфир триэтиленгликоля ($CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - OH$); 6) циклический ацеталь этиленгликоля

$$\left(CH_3CH \begin{matrix} \diagup OCH_2 \\ \quad\;\; | \\ \diagdown OCH_2 \end{matrix} \right);$$

7) циклический ацеталь 1,3-пропиленгликоля

$$\left(CH_3CH \begin{matrix} \diagup OCH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \diagdown OCH_2 \end{matrix} \right);$$

8) циклический ацеталь 1,4-бутиленгликоля

$$\left(CH_3CH \begin{matrix} \diagup OCH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \diagdown OCH_2 \end{matrix} \right).$$

* См. об этом подробнее в нашем предварительном сообщении [2, 3].

1. Синтез моновиниловых эфиров гликолей, полигликолей и циклических ацеталей гликолей

Моновиниловые эфиры этиленгликоля, 1,3-пропиленгликоля, 1,4-бутиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля получались по способу Фаворского и Шостаковского [4] присоединением 0,8—1 г-мол. ацетилена к 1 г-мол. соответствующего гликоля или полигликоля, содержащего в растворе в качестве катализатора около 5% едкого кали. Синтезы проводились аналогично описанному ранее синтезу моновинилового эфира этиленгликоля [5] во вращающемся автоклаве, под давлением не более 15 атм при температуре 140—150°. Эфиры получались с переменными выходами от 40 до 60%, считая на прореагировавший гликоль или полигликоль. Продукты реакции фракционировались из колбы Фаворского. Моновиниловые эфиры отбирались в более широких фракциях, чем их температуры кипения для чистых продуктов. Выделенные фракции растворялись в воде в целях лучшей очистки от примесей несколько нижекипящих и не растворимых в воде соответствующих дивиниловых эфиров. Полученные растворы отделялись (иногда посредством слабого высаливания поташом) от дивиниловых эфиров и насыщались поташом. Высоленные и отделенные моновиниловые эфиры тщательно высушивались поташом и фракционировались в присутствии небольшого кусочка прокаленного поташа в приборе на шлифах и с пришлифованным термометром; отбирались продукты с постоянными константами; перед каждой перегонкой применялось повторное высушивание фракций.

Циклические ацетали этиленгликоля, 1,3-пропиленгликоля, 1,4-бутиленгликоля получались изомеризацией соответствующих чистых моновиниловых эфиров, протекавшей обычно под влиянием минеральных кислот мгновенно с выделением большого количества тепла. Реакции проводились в трехгорлой колбе (снабженной обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и капельной воронкой) путем приливания соответствующего эфира к помещенным предварительно в колбу нескольким каплям концентрированной соляной кислоты; при этом температурам реакционных смесей не давалось повышаться выше 80°. Далее реакционные массы нагревались до кипения. После охлаждения они нейтрализовались 1—2 мл 10%-ной щелочи, высушивались поташом и отгонялись. Полученные ацетали обрабатывались на холоде металлическим натрием и перегонялись в отсутствие последнего в приборе на шлифах с пришлифованным термометром; отбирались продукты с постоянными константами; перед каждой перегонкой применялась повторная обработка металлическим натрием. Циклические ацетали этиленгликоля и 1,3-пропиленгликоля получались с выходами не менее 90%, а циклический ацеталь 1,4-бутиленгликоля — с выходом не более 50%.

В таблице приведены константы синтезированных моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей и трех соответственно изомерных им циклических ацеталей.

2. Спектры комбинационного рассеяния света синтезированных моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей и изомерных им циклических ацеталей

Спектры комбинационного рассеяния света синтезированных нами моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей и изомерных им циклических ацеталей были получены на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой с дисперсией в области линии 4358 Å в 26 Å/мм. Спектры были получены от возбуждающей ртутной линии 4358 Å. Область гидроксильной группы моновиниловых эфиров исследовалась, кроме того, также и от возбуждающего ртутного триплета 3650, 3655, 3663 Å. Ниже мы приводим полные спектры комбинационного рассеяния света

Таблица

Константы моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей и изомерных им циклических ацеталей

Наименование вещества	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
Моновиниловый эфир этиленгликоля	140 (745)	0,9821	1,4360
» » 1,3-пропиленгликоля	164 (755)	0,9611	1,4390
» » 1,4-бутиленгликоля	182 (755)	0,9467	1,4458
	74,5 (7)		
» » диэтленгликоля	96 (12)	1,0278	1,4480
» » триэтиленгликоля	144 (14)*	1,0525	1,4536
Циклический ацеталь этиленгликоля	81—2 (750)	0,9795	1,3972
» » 1,3-пропиленгликоля	107 (740)	0,9683	1,4125
» » 1,4-бутиленгликоля	127—128 (750)	0,9638	1,4280

исследованных веществ; интенсивности линий даны в скобках в визуальной десятибалльной шкале**

Моновиниловый эфир этиленгликоля, Δν (см⁻¹): 246(4); 296(0); 316 (2); 334 (3);356 (1); 500 (4ш);606 (3ш); 656 (0); 704 (3ш); 810(2); 831 (8); 870 (0);892 (3ш); 943 (2); 968 (2); 979 (3); 1003 (0); 1031 (3ш): 1096 (3ш); 1154 (2); 1174 (2); 1203 (2); 1233 (2); 1281 (3); 1320 (10); 1359 (2 дв); 1393 (2); 1414 (2); 1459 (4); 1617 (7); 1638 (6); 2660 (0); 2722 (0); 2879 (6)* 2933 (10)*, 2964 (2)*; 3024 (6); 3044 (10); 3085 (0); 3120(7); ~ 3200—3600 (3, полоса);

Моновиниловй эфир 1,3-проппленгликоля, Δν (см⁻¹): 250 (3, полоска); 355 (2 ш), 409 (0); 497 (3 ш); 597 (2); 654 (0); 686 (0); 707 (2); 814 (5); 830 (5); 870 (5); 891 (5); 957(3); 968 (3); 1003 (2); 1044 (4)*; 1075 (4)*; 1104 (4)*; 1208 (3)*; 1234 (0); 1297 (4); 1324 (10); 1355 (0); 1384 (1); 1418 (2); 1443 (1); 1478 (5); 1618 (7); 1643 (6); 2880 (6)*; 2941 (9)*; 2960 (2)*; 3022 (4); 3047 (7); 3119 (5);~3200—3600 (3, полоса).

Моновиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля, Δν(см⁻¹):214(0);247 (6ш); 303 (3ш); 346(0); 398 (1); 450(2); 500 (4); 531(1); 554 (1); 588 (0); 608 (3); 630 (0); 655 (0); 679 (0); 708 (3); 755(1); 784 (0); 823 (8ш), 863 (3); 901 (0ш); 940 (4)*; 971 (4)*; 999(2)*; 1052 (5)*; 1074 (5)*; 1102 (6)*; 1137 (2); 1299(6); 1324 (10); 1352 (0); 1378(2); 1416(1); 1438(6); 1456 (1); 1477 (6); 1615(8); 1643 (7); 2744 (2)*; 2821 (2)*; 2868 (10ш)*; 2927 (10ш)*; 2963 (6)*; 3019(6); 3046 (9); 3079(0); 3121 (9);~3200—3600 (3, полоса).

Моновиниловый эфир диэтиленгликоля, Δν (см⁻¹): 216(1), 243(4ш); 289(0); 324 (0); 435 (0); 496 (3)*;528 (2)*;557(3)*; 611 (3ш); 654 (0); 720 (3ш); 807 (5)*; 849 (5)*; 892 (4); 962 (1); 980 (4); 1008 (0); 1037 (4)*; 1071 (4)*; 1131 (5ш)*; 1261(3)*; 1290 (3)*; 1323 (10); 1455 (5); 1471 (5); 1620 (8); 1636 (6); 2877(10)*; 2942 (9ш)*; 3024 (3); 3044 (7); 3117 (5); ~3200 — 3600 (3, полоса).

Моновиниловый эфир триэтиленгликоля, Δν(см⁻¹): 214 (1); 240 (4ш);293 (0ш); 341 (0ш); 404 (0ш); 459 (0ш); 500 (3)*; 541(2)*; 559 (2)*; 589(2)*; 623(2)*; 660(0); 807(5)*; 830(5)* 849 (5)*; 887 (3); 911 (0); 931 (0); 973 (2ш); 1013 (0); 1041 (3)*; 1081 (2)*;1133 (4)*; (5)*; 1200 (1)*; 1237 (2)*; 1279 (3)*; 1296 (3)*; 1324 (0); 1400 (2ш); 1454 (5); 1473 (5); 1617 (8); 1639 (6); 2855 (2)*; 2874 (10)*; 2945 (9ш)*; 3022(3); 3042 (6); 3083 (0); 3119(4);~3200—3600 (3, полоса).

Циклический ацеталь моновинилового эфира этиленгликоля, Δν (см⁻¹); 175 (0); 510 (4ш); 537 (0); 693 (3); 838 (10); 922 (0); 945 (9); 1025 (5ш); 1091 (0); 1120 (6ш); 1149 (1); 1171 (4); 1222 (6ш); 1282(0); 1315 (3); 1356 (3); 1390 (0); 1413 (0); 1452 (6); 1481 (6); 2885 (6ш), 2939 (10); 2992 (5 ш).

Циклический ацеталь 1,3-пропиленгликоля, Δν (см⁻¹): 274 (0); 349 (0); 432 (0); 461 (6); 480 (2); 501 (0); 523 (0); 546 (0); 567 (7); 589(0); 610 (0); 633 (0); 656 (0); 680 (0); 714 (0); 744 (0); 821 (10); 855 (0); 878 ([illegible]); 899 (0); 922 (0); 935 (6); 971 (6); 1027 (0); 1058 (6); 1104 (6); 1148 (7); 1179 (2); 1219 (4); 1246 (2); 1286 (7); 1343 (2); 1375 (4); 1433 (5); 1454 (6); 1468 (6); 2644 (0); 2668 (3); 2704 (0); 2733 (3); 2814 (0)*; 2857 (10)*; 2921 (2)*; 2941 (10)*; 2970 (6)*; 2996 (6)*.

Циклический ацеталь 1,4-бутиленгликоля, Δν (см⁻¹): 207(2); 309(3); 341 (4); 384 (4); 428 (6); 472 (0); 496 (0); 520 (0); 542 (5); 575 (0); 621 (1); 642 (1); 779 (10); 820 (2); 840 (2); 858 (0); 922 (2); 940 (6); 973 (6); 997 (2); 1024 (0); 1056 (6)*; 1078 (4)*; 1097(2)*; 1132 (7)*; 1147 (1)*; 1179 (1)*; 1233 (6); 1251 (0); 1275 (0); 1288 (8); 1340 (2)*; 1362 (3)*; 1434 (8); 1448 (8); 1463 (8); 2707 (0); 2746 (0); 2817 (0)*; 2846 (4)*; 2879 (8)*; 2915 (8)*; 2945 (10)*; 2993 (7)*.

---

* В статье [3] температура кипения м. в. э. триэтиленгликоля 144° также при 14 мм.

** Условные обозначения при интенсивностях линий: ш — широкая линия; дв — двойная; крестиком отмечены линии, расположенные на сильном фоне.

Отметим существенное отличие спектров моновиниловых эфиров гликолей от соответствующих изомерных им циклических ацеталей, в частности, отсутствие у последних частот в области ~ 1600 см$^{-1}$ (область двойной связи), отсутствие частот в области выше 3000 см$^{-1}$ (область частот С — Н при двойной связи, область частот гидроксильной группы). Этим существенным отличием мы воспользовались при оптическом анализе некоторых растворов исследуемых моновиниловых эфиров, как на это укажем ниже. Попутно отметим снижение «пульсирующей» частоты цикла с переходом от пятичленного к семичленному у исследованных циклических ацеталей, что имеет место и у соответствующих нафтенов:

```
                O — CH2                      O — CH2                         O — CH2
 H   \        /        \       H   \        /        \        H   \        /        \ CH2
      C                 CH2,        C                 CH2          C                 |
 H3C /        \        /       H3C /        \        /        H3C /        \         CH2
                  O                          O — CH2                         O — CH2 /

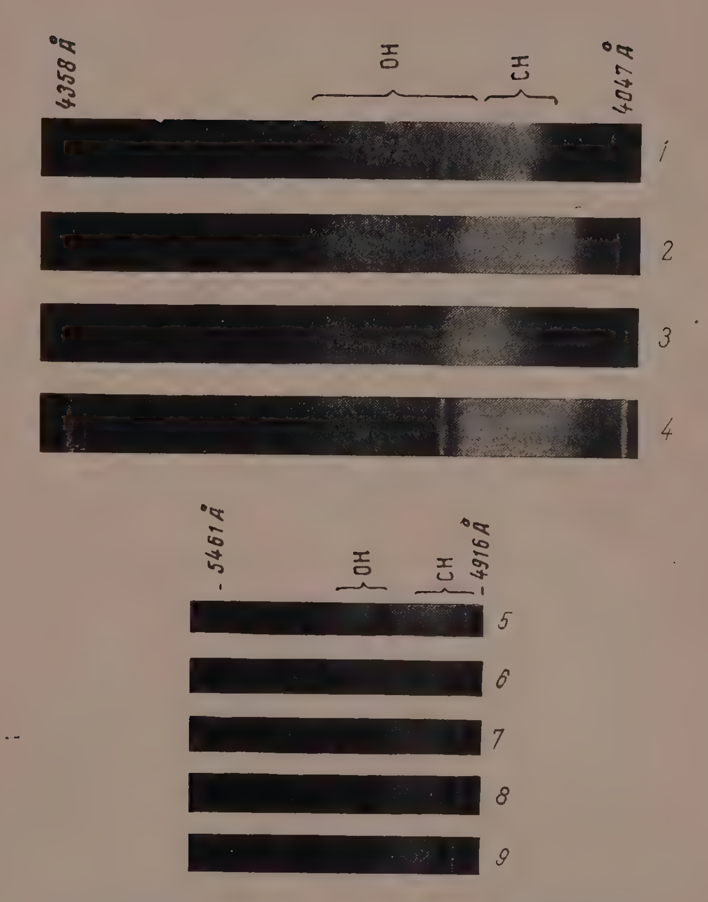
            838 (10)                    821 (10)                       779 (10)
```

3. Оптическое обнаружение водородной связи у моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей

Во всех приведенных выше спектрах моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей, в отличие от спектров исследованных циклических ацеталей, наблюдаются в области 3000—3120 см$^{-1}$ частоты, характеризующие колебания связей С—Н при двойной связи С = С, а в еще более высокой области расположена широкая размытая полоса, практически одинаковая у всех исследованных пяти эфиров, занимающая собой спектральный интервал $\sim$3200—3600 см$^{-1}$; это — область частот гидроксильной группы.

На фиг. 1 мы привели эту полосу из спектра моновинилового эфира этиленгликоля (спектр № 4) снятого от возбуждающего триплета 3650, 3655, 3663 Å. У остальных исследованных эфиров эта полоса совершенно аналогична, как это видно из сравнения соответствующих областей спектров, снятых от возбуждающей линии 4358 Å (спектры № 5—9). Для сравнения нами на той же фиг. 1 приведены спектры гидроксильных групп жидких муравьиной кислоты, метилового спирта, фенола (спектры № 1—3). Для этих последних веществ установлено, что наличие широкой полосы гидроксильной группы в их спектрах является бесспорным признаком включения гидроксильной группы этих веществ в межмолекулярную водородную связь. Таким же бесспорным признаком образования межмолекулярной водородной связи является наблюденная нами у всех пяти исследованных моновиниловых эфиров широкая размытая полоса 3200—3600 см$^{-1}$, тождественная, в общем, по своему характеру с полосами гидроксильной группы метилового спирта, уксусной кислоты, фенола (на более детальных их различиях мы в настоящей работе не останавливаемся). Значительная ширина полосы и значительная размытость ее в сторону низких частот говорит о том, что в случае моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей мы имеем именно межмолекулярную водородную связь типа (I) а не внутримолекулярную типа (II) [6]; последняя, если и образуется, то на концах цепи (I):

```
                                    H2C = CH              CH2 = CH — O — CH2
                                          \                        :       |
               CH2 = CH                    O···;                   :       |
                     \                    /                        H       |
                      O···H — O — CH2 — CH2                        |       |
                     /                                             O — CH2
 ···H — O — CH2 — CH2
              (I)                                                 (II)
```



Фиг. 1. Спектры гидроксильной группы гидроксилсодержащих соединений. От возбуждающего триплета 3650, 3655, 3663 Å: *1* — муравьиная кислота; *2* — метиловый спирт; *3* — фенол (для сравнения); *4* — моновиниловый эфир этиленгликоля. От возбуждающей синей линии 4358 Å: *5* — моновиниловый эфир этиленгликоля; *6* — моновиниловый эфир 1,3-пропиленгликоля; *7* — моновиниловый эфир 1,4-бутиленгликоля; *8* — моновиниловый эфир диэтиленгликоля; *9* — моновиниловый эфир триэтиленгликоля

Межмолекулярный характер водородной связи у моновиниловых эфиров подтверждается и другими физико-химическими данными, на чем мы остановимся ниже.

Как известно, спектр гидроксильной группы молекулы, высвобожденной в тех или иных условиях (в газовой фазе, при растворении в нейтральных растворителях типа четыреххлористого углерода, циклогексана, бензола и т. д.) из водородной связи, существенно отличается от спектра гидроксильной группы в жидкой фазе вещества, образующего межмолекулярную водородную связь*.

Однако при растворении в четыреххлористом углероде исследованные моновиниловые эфиры гликолей изомеризуются в соответствующие циклические ацетали, которые оптически и наблюдаются; молекулы моновиниловых эфиров гликолей в них отсутствуют. Это обстоятельство оптически легко устанавливается благодаря той значительной разнице в спектрах исследованных моновиниловых эфиров, с одной стороны, и изомерных им соответствующих циклических ацеталей, с другой стороны, которая отмечалась выше. Указанная изомеризация происходит не потому, что изолированные молекулы исследованных эфиров сами по себе не устойчивы и перегруппировываются в циклические ацетали; изомеризация эта вызвана в данном случае природой растворителя — четыреххлористого углерода.

В циклогексане исследованные моновиниловые эфиры практически не растворяются, а растворы расслаиваются; в отслоенной от циклогексана части сохраняется моновиниловый эфир как таковой. Перешедшая в раствор незначительная часть моновинилового эфира также не изомеризуется в циклический ацеталь, как это показывает анализ спектров; молекулы эфира в этом растворе, очевидно, существуют в изолированном друг от друга виде — как мономеры, но подтвердить это путем констатирования изменения спектра гидроксильной группы не удается ввиду исчезающе малой интенсивности линий гидроксильной группы по причине крайне незначительной концентрации растворов из-за указанной весьма плохой растворимости моновиниловых эфиров в циклогексане.

Ввиду изложенного мы воздействовали на спектр гидроксильной группы путем повышения температуры: был снят спектр моновинилового эфира этиленгликоля в жидкой фазе при $\sim 85^\circ$. Вследствие частичного разрушения водородных связей, а также частичного ослабления еще сохранившихся водородных связей полоса гидроксильной группы в этих условиях сузилась и максимум интенсивности сместился в сторону высоких частот**. На высокочастотной границе полосы выступила легко измеряемая линия (триплет-снимок был получен от возбуждающего триплета 3650, 3655, 3663 Å)—3565 $см^{-1}$. Сравнительно низкий уровень этой частоты (у мономерных молекул одноатомных спиртов жирного ряда, например у метилового, она достигает в газовой фазе примерно 3670 $см^{-1}$) и расположение ее на высокочастотном крае суженной размытой полоски гидроксильной группы указывает на то, что в жидком состоянии в условиях повышения температуры до 85° окончательного высвобождения гидроксильной группы от воздействия атомов кислорода соседних молекул все же еще не происходит, но продолжает сказываться. Действительно, при нагреве примерно 20% (по объему) раствора моновинилового эфира этиленгликоля в декалине до 85° в спектре гидроксильной группы наблюдается линия уже более высокой частоты—3625$см^{-1}$ (триплет в снимке от возбуждающих линий 3650, 3655, 3663 Å); молекулы декалина в этих условиях изолируют молекулы моновинилового эфира этиленгликоля друг от друга, гидро-

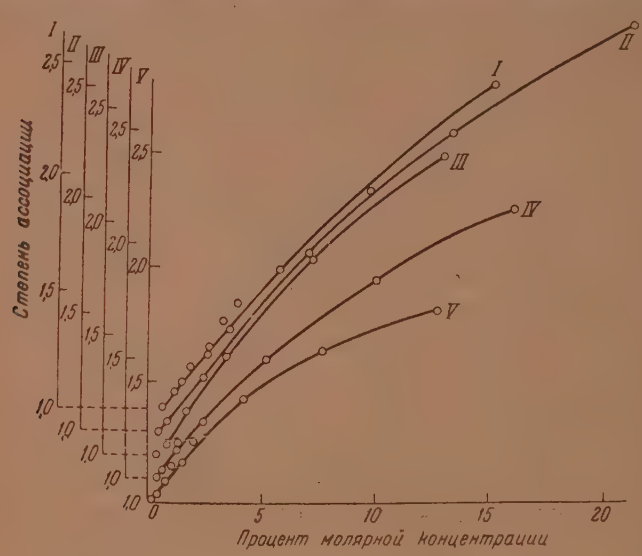
* См. в статье одного из авторов [7] фотографию спектра не включенной в водородную связь гидроксильной группы мономерной молекулы уксусной кислоты в газовой фазе в виде четкой линии и спектра включенной в водородную связь гидроксильной группы жидкой уксусной кислоты в виде смещенной в сторону низких частот размытой широкой полосы.

** Аналогичное явление констатировано одним из авторов статьи для фенола [8].

ксильная группа высвобождается от воздействия кислорода других молекул моновинилового эфира этиленгликоля. О несколько все же сниженной частоте гидроксильной группы мономерной молекулы моновинилового эфира этиленгликоля сравнительно с частотой гидроксильной группы мономерных молекул одноатомных спиртов речь будет идти дальше.

4. Подтверждение оптического открытия водородной связи у исследованных эфиров другими физико-химическими данными

Оптическое открытие водородной связи у исследованных эфиров находит подтверждение в других физико-химических данных. Так, нами



Фиг. 2. Степень ассоциации: *I* — моновинилового эфира этиленгликоля; *II* — моновинилового эфира 1,3-пропиленглеколя; *III* — моновинилового эфира 1,4-бутиленгликоля *IV* — моновинилового эфира диэтиленгликоля; *V* — моновинилового эфира триэтиленгликоля в зависимости от концентрации их раствора в бензоле (определена криоскопическим методом)

были проведены определения молекулярного веса всех пяти исследованных эфиров. Оказалось, что с ростом концентрации степень ассоциации их растет: мономеры переходят в ди- и затем полиассоциированные комплексы (см. фиг. 2); изомерные им циклические ацетали, у которых нет оснований для образования водородных связей, существуют в мономерной форме, степень ассоциации у них с ростом концентрации практически остается равной единице.

Межмолекулярная водородная связь обуславливает значительно более высокую температуру кипения моновиниловых эфиров гликолей, сравнительно с температурой кипения изомерных циклических ацеталей, у которых межмолекулярная водородная связь не имеет места:

	Т. кип. в °С (p в мм. рт. ст.)		Т. кип. в °С (p в мм. рт. ст.)
Моновиниловый эфир		Циклические ацетали	
этиленгликоля	140 (745)	этиленгликоля	81—82 (750)
» 1,3-пропиленгликоля	164 (755)	» 1,3-пропиленгликоля	107 (740)
» 1,4-бутиленгликоля	182 (755)	» 1,4-бутиленгликоля	127—128 (750)

Не образующие водородной связи циклические ацетали также обладают и значительно меньшей вязкостью, чем соответствующие эфиры, из которых они были нами изомеризованы (в сантипуазах при 20°):

Моновиниловый	эфир	этиленгликоля	2,4167
»	»	1,3-пропиленгликоля	4,0412
»	»	1,4-бутиленгликоля	5,7551
»	»	диэтиленгликоля	5,2651
»	»	триэтиленгликоля	9,8670
Циклический	ацеталь	этиленгликоля	0,6499
»	»	1,3-пропиленгликоля	0,8544
»	»	1,4-бутиленгликоля	1,0902

(Вязкости определялись в капиллярном вискозиметре Пинкевича с диаметром капилляра 0,8 мм, калиброванном по воде, считая вязкость последней при 20° равной 1,0050 сантипуаза. Измерение скоростей истечения веществ производилось через 30 мин. после помещения их в вискозиметр, находящийся в термостате с температурой 20°.)

Таким образом, оптическое открытие нами межмолекулярной водородной связи у моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей совершенно однозначно подтверждается рядом других приведенных выше физико-химических данных. Вместе с тем совершенно однозначно оказалась выясненной природа «аномальной» валентности кислорода исследованных эфиров, на которую указывалось в начале статьи,—она заключается в способности атомов кислорода исследованных эфиров образовывать водородные связи с гидроксильной группой соседних молекул сверх обычных «нормальных» валентностей, которыми располагают эти атомы кислорода. Оптическими экспериментальными данными в соответствии с другими физико-химическими данными эти водородные связи обнаруживаются непосредственно и совершенно однозначно.

5. Межмолекулярная водородная связь исследованных эфиров и их химические свойства

Полученные результаты имеют важное значение для понимания различного химического поведения простых виниловых эфиров, отличающихся друг от друга по составу и строению.

Так, предыдущими нашими исследованиями (Шостаковский с сотрудниками) была установлена высокая реакционная способность винилалкиловых эфиров (легко вступающих в ряд реакций, особенно под влиянием минеральных кислот, хлоридов металлов) и химическая инертность моновиниловых эфиров гликолей. В свете полученных результатов это легко понять. Действительно, например, активацию винилалкиловых эфиров под влиянием минеральных кислот мы представляем как стадию образования через водородную связь изомеризации и диссоциации комплексов

$$\begin{array}{c} CH_2 = CH - \underset{\vdots}{O} - AlK \\ HCl \end{array}$$

Естественно, моновиниловые эфиры гликолей не могут подчиняться этой схеме по той причине, что их строение уже включает наличие водородной связи, чем и объясняется их констатированная нами экспериментально химическая инертность.

Несомненно, что эта инертность в той или иной мере должна проявиться и у моновиниловых эфиров полигликолей, хотя вероятно и в меньшей степени, так как у них, в отличие от моновиниловых эфиров гликолей не все эфирные атомы кислорода могут быть включены в водородную связь (у моновиниловых эфиров полигликолей на одну гидроксильную группу приходится несколько эфирных атомов кислорода).

Отметим еще одно обстоятельство. Выше мы указывали на сравнительно более низкую, чем у одноатомных спиртов, частоту гидроксильной группы моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей, высвободившейся или почти высвободившейся из водородной связи при повышении температуры до 85° в жидкой фазе и в растворе в декалине. Это обстоятельство указывает, несомненно, на бо́льшую подвижность атома водорода гидроксильной группы исследованных эфиров в мономерной их форме, чем у одноатомных спиртов [7], что находит подтверждение в следующих химических данных.

Изучение температурного режима реакции винилирования одноатомных спиртов (метилового, этилового, нормального бутилового), с одной стороны, и гликолей и полигликолей, с другой—показало, что присоединение C_2H_2 к одноатомным спиртам начинается только при 150°, тогда как гликоли и полигликоли вступают в реакцию уже при 140°. Ввиду того что образование дивинилового эфира протекает ступенчато (через образование моновинилового эфира), а в продуктах реакции полного винилирования гликолей при 140° содержится только дивиниловый эфир соответствующего гликоля лишь с незначительным количеством циклического ацеталя (образование которого протекает в газовой фазе вследствие изомеризации моновиниловых эфиров), то следует признать, что водород одной из гидроксильных групп гликолей и полигликолей, а также гидроксильных групп моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей обладает почти одинаковой подвижностью, которая заметно превышает подвижность водородов гидроксильных групп одноатомных нормальных спиртов жирного ряда.

ВЫВОДЫ

Оптическим исследованием ряда моновиниловых эфиров гликолей и полигликолей обнаружена у последних в жидком состоянии межмолекулярная водородная связь, подтвержденная данными и других физико-химических исследований. Наличием межмолекулярной водородной связи объяснена «аномальность» валентности атома кислорода исследованного класса эфиров («оксониевая» его природа) и особенности химических свойств этих эфиров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 20, 608 (1950).
2. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпаев, А. Д. Матвеева, ДАН 89, 93 (1953).
3. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпаев, А. Д. Матвеева, ДАН 89, 501 (1953).
4. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943).
5. М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпаев, Синтезы органических соединений, т. 2, Изд. АН СССР, 1952, стр. 39.
6. М. И. Батуев, ДАН 40, 315 (1943).
7. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 4, 402.
8. М. И. Батуев, ДАН 28, 423 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ЧЕКУЛАЕВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 5. ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ДИ- И ТРИЭТАНОЛАМИНОВ

С целью выявления зависимости между строением и реакционной способностью виниловых эфиров этаноламинов нами проводились исследования свойств ряда представителей, содержащих различные по характеру аминогруппы. В дополнение к ранее опубликованным исследованиям [1, 2, 3] были изучены свойства виниловых эфиров ди- и триэтаноламина. Синтез этих соединений осуществлялся винилированием соответствующих аминоспиртов. Взаимодействие ди- и триэтаноламинов в условиях реакции Фаворского — Шостаковского [4] представляло большие возможности вследствие наличия в этих аминоспиртах нескольких гидроксильных групп. Действительно, в результате винилирования указанных этаноламинов были получены соответствующие полные (I, III) и неполные (II, IV, V) виниловые эфиры:

$$1.\quad HN(CH_2CH_2OH)_2 + HC{\equiv}CH \rightarrow \underset{(I)}{HN(CH_2CH_2OCH{=}CH_2)_2} + \underset{(II)}{HN\begin{cases}CH_2CH_2OCH{=}CH_2\\ CH_2CH_2OH\end{cases}}$$

$$2.\quad N(CH_2CH_2OH)_3 + HC{\equiv}CH \rightarrow \underset{(III)}{N(CH_2CH_2OCH{=}CH_2)_3} +$$

$$+ \underset{(IV)}{N\begin{cases}(CH_2CH_2OCH{=}CH_2)_2\\ CH_2CH_2OH\end{cases}} \qquad + \underset{(V)}{N\begin{cases}CH_2CH_2OCH{=}CH_2\\ (CH_2CH_2OH)_2\end{cases}}$$

В этом отношении ди- и триэтаноламины подобны этиленгликолю и глицерину [5, 6]. Но для виниловых эфиров ди- и триэтаноламина не наблюдалось последующего превращения их в циклические продукты. Виниловые эфиры диэтаноламина (I, III), так же как виниловый эфир β-аминоэтанола [7], не давали веществ типа морфолина или оксазолидина. Образование же циклических продуктов за счет водорода гидроксильной группы являлось мало вероятным вследствие затрудненного пространственного расположения.

В процессе изучения реакции винилирования ди- и триэтаноламинов было установлено также, что присутствующие в них аминогруппы в значительно меньшей степени оказывают влияние на реакцию винилирования, чем в случае β-аминоэтанола и β-(диэтиламино)этанола. Синтез виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов под влиянием едкого кали протекал с хорошим выходом (70—85% от взятого спирта), в то время как для β-аминоэтанола и β-(диэтиламино)этанола эти условия являлись совершенно непригодными и требовалась замена едкого кали алкоголятом соответствующего аминоспирта [1, 2].

Строение полученных виниловых эфиров было доказано гидролизом и гидрированием. Виниловые эфиры ди- и триэтаноламинов гидролизовались разбавленной серной кислотой с образованием ацетальдегида и соответствующего аминоспирта. Результаты количественного определения ацетальдегида показали, что легко и полностью гидролизуются 2%-ной серной кислотой при комнатной температуре моно- и дивиниловые эфиры диэтаноламина (I и II) и тривиниловый эфир триэтаноламина (III). Моно- и дивиниловые эфиры триэтаноламина (IV и V) гидролизовались в этих условиях только частично. Для полного их гидролиза требовалось нагревание на кипящей водяной бане в течение 4—6 час. Гидрирование виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов проводилось нами под давлением над никелем Ренея и приводило к синтезу соответствующих этиловых эфиров (табл. 4).

Из химических превращений виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов изучались также взаимодействие их со спиртами и полимеризация. Было установлено, что моно- и дивиниловые эфиры диэтаноламина (I, II) относятся инертно к воздействию спиртов под влиянием соляной кислоты как катализатора и при 10—12-часовом нагревании до 150°. Для моновинилового эфира диэтаноламина (II) в аналогичных условиях не происходило образования и внутреннего циклического ацеталя.

Виниловые эфиры ди- и триэтаноламинов, подобно виниловым эфирам β-аминоэтанола и β-(диэтиламино)этанола [1, 2], не полимеризовались под влиянием таких катализаторов, как концентрированная соляная кислота и хлорное железо в обычных для незамещенных винилалкиловых эфиров условиях. Ионные превращения виниловых эфиров этаноламинов и, в частности, процессы полимеризации осложнялись благодаря тому, что в этих молекулах имеются два центра, способные к ониеобразованию (O и N). Возможно, что катализатор образует с молекулой винилового эфира устойчивые комплексы, не оказывающие каталитического влияния в указанных процессах. Что касается свободно радикальных превращений виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов, то нам удалось осуществить полимеризацию их под влиянием 2,2-азобиснитрила изомасляной кислоты. При этом выход полимера и его свойства зависели от строения исходного винилового эфира (табл. 5). Особенностью некоторых из полученных полимеров являлась их трехмерная структура; образование ее могло произойти, вследствие наличия в молекуле исходных мономеров нескольких винильных групп или других функциональных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез виниловых эфиров диэтаноламина (I и II)

Диэтаноламин, полученный взаимодействием окиси этилена и водного раствора аммиака, обладал следующими константами: т. пл. 28°; т. кип. 155,5—156° при 13 мм; n_D^{31} 1,4755. Алкоголят диэтаноламина получался при взаимодействии аминоспирта с металлическим калием при 30—40°. 65,7 г диэтаноламина, содержащего 7,3 г алкоголята и 150 мл бензола, загружались в стальной вращающийся автоклав емкостью 2,5 л, который продувался ацетиленом, и затем вводился ацетилен до давления 14—16 атм. Автоклав нагревался до 140—150° и выдерживался при этой температуре в течение 4—6 час. В охлажденный автоклав вводилась новая порция ацетилена и автоклав снова нагревался до указанной температуры. В реакцию вводилось количество ацетилена, рассчитанное для винилирования двух гидроксильных групп.

После отгонки бензола продукты реакции разделялись перегонкой в вакууме. Были выделены следующие фракции:

Фр. I,	т. кип. 85—95°,	(9 мм);	71,7 г
Фр. II,	т. кип. 98—110°,	(9 мм);	14,0 г
Фр. III,	т. кип. 115—135°,	(9 мм);	1,0 г
Смола			21,0 г

Из фр. I после обработки металлическим натрием и перегонки был выделен в количестве 70,0 г (64,2% от взятого спирта) дивиниловый эфир диэтаноламина (I) — бесцветная подвижная жидкость аминного запаха; растворяется в эфире, бензоле, спирте, ацетоне и диоксане; т. кип. 80,5—81,5° при 8 мм; 68—69° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4576; d_4^{20} 0,9491; найдено *MR* 45,17; вычислено для $C_8H_{15}O_2N$ *MR* 45,09; найдено *M* (криоскопически в бонзоле) 148,0; 147,4; вычислено *M* 157,2.

Найдено %: C 60,91; 61,06; H 9,60; 9,67; N 8,94; 9,08
$C_8H_{15}O_2N$. Вычислено %: C 61,12; H 9,61; N 8,92

В результате многократных перегонок фр. II в вакууме был получен в количестве 12,0 г (13,2% от взятого спирта) моновиниловый эфир диэтаноламина (II); бесцветная густая жидкость, хорошо растворяется в эфире, бензоле и спирте, хуже — в воде; т. кип. 95° (4 мм); n_D^{20} 1,4687; d_4^{20} 1,007; найдено *MR* 36,24; вычислено для $C_6H_{13}O_2N$ *MR* 36,21; найдено *M* (криоскопически в бензоле) 134,8; 136,6; вычислено *M* 131,1.

Найдено %: C 55,43; 55,24; H 9,97; 9,95; N 10,50; 10,60
$C_6H_{13}O_2N$. Вычислено %: C 54,94; H 9,99; N 10,60

Литературные данные: т. кип. 100—110° при 8 мм [7].

Винилирование диэтаноламина проводилось также с едким кали и в водной среде. Применялась различная обработка продуктов реакции. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость выхода виниловых эфиров диэтаноламина от условий реакции винилирования

№ опыта	Растворитель	Катализатор в количестве 10 % от веса аминоспирта	Характер обработки продукта реакции	Выход сырых виниловых эфиров (т. кип. 72—75° и 94—98° при 5 мм) в % от взятого аминоспирта	Количество смолы в % от веса диэтаноламина
1	Бензол	Алкоголят калия	Перегонка	83—85	25—30
2	Бензол	Алкоголят калия	Обработка водой	74—75	30—32
3	Бензол	Едкое кали	Перегонка	70—73	40—45
4	Без растворителя	Едкое кали	Перегонка	70—73	45—47
5	Вода	Едкое кали	Обработка водой	0,0	116

При винилировании диэтаноламина, так же как и триэтаноламина, в образовании смолы участвует не только аминоспирт, но и ацетилен.

2. Синтез виниловых эфиров триэтаноламина (III, IV и V)

Триэтаноламин выделялся перегонкой из технического продукта и обладал следующими константами: т. кип. 178° (3,5 мм); $n_D^{20,5}$ 1,4858; d_4^{20} 1,144. Синтез виниловых эфиров триэтаноламина проводился по методике, описанной в п. 1, с тем исключением, что в качестве катализатора применялось едкое кали. В автоклав загружались 100 г триэтаноламина, 10 г порошкообразного едкого кали и 150 мл бензола. Температура реакции поддерживалась в пределах 150—160°. Винилирование прекращали после поглощения примерно 1,8 г-мол ацетилена на 1 г-мол триэтаноламина.

По отгонке растворителя из продуктов реакции были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 65—70°, — 3,5 мм; n_D^{20} 1,4615; 6,5 г
Фр. II, т. кип. 70—115°, — 3,5 мм; n_D^{20} 1,4645; 1,0 г
Фр. III, т. кип. 115—125°, — 3,5 мм; n_D^{20} 1,4692; 4,5 г
Фр. IV, т. кип. 125—130°, — 3,5 мм; n_D^{20} 1,4720; 92,5 г
Фр. V, т. кип. 130—140°, — 3,5 мм; n_D^{20} 1,4778; 18,8 г
Фр. VI, т. кип. 140—145°, — 3,5 мм; n_D^{20} 1,4810; 4,5 г
Смола 21,3 г

Из фр. II и III после обработки металлическим натрием и перегонки был получен в количестве 4,0 г (2,6% от взятого спирта) тривиниловый эфир триэтаноламина (III); бецветная жидкость со слабым запахом; растворяется в эфире и бензоле; в воде не растворяется; т. кип. 122° (5 мм); n_D^{20} 1,4678; d_4^{20} 0,9696; найдено *MR* 65,04; вычислено для $C_{12}H_{21}O_3N$ *MR* 65,08; найдено *M* (криоскопически в бензоле) 224,1; 218,9; вычислено *M* 227,3.

Найдено %: C 63,39; 63,42; H 9,57; 9,54; N 6,48; 6,35
$C_{12}H_{21}O_3N$. Вычислено %: C 63,40; H 9,28; N 6,16

В результате многократных перегонок фр. IV было получено 90,0 г (66,7% от взятого спирта) дивинилового эфира триэтаноламина (IV); бесцветная жидкость со слабым запахом; растворяется в эфире, бензоле, спирте; в воде не растворяется; т. кип. 125—126° (4,5 мм); n_D^{20} 1,4725; d_4^{20} 1,0022; найдено *MR* 56,29; вычислено для $C_{10}H_{19}O_3N$ *MR* 56,20; найдено *M* (криоскопически в бензоле) 197,8; 195,1; вычислено для $C_{10}H_{19}O_3N$ *M* 201,3.

Найдено %: C 59,59; 59,67; H 9,64; 9,60; N 7,05; 7,03
$C_{10}H_{19}O_3N$. Вычислено %: C 59,66; H 9,49; N 6,95

Литературные данные: т. кип. 120—130° при 8 мм [7].

Из фр. V и VI после многократных перегонок в токе азота было выделено 4,0 г (3,4% от взятого спирта) моновинилового эфира триэтаноламина (V); густая бесцветная жидкость, желтеющая на воздухе; растворяется в эфире, бензоле и спирте; т. кип. 141—142° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4805; d_4^{20} 1,0596; найдено *MR* 47,01; вычислено для $C_8H_{17}O_3N$ *MR* 47,31; найдено *M* (криоскопически в бензоле) 180,1; 180,4; вычислено *M* 175,2.

Найдено %: C 54,92; 54,84; H 9,69; 9,68; N 8,20; 8,38
$C_8H_{17}O_3N$. Вычислено %: C 54,84; H 9,78; N 7,99

Из фр. I в качестве побочного продукта реакции было выделено 6 г вещества с т. кип. 66—67° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4613; d_4^{20} 0,9702; найдено *MR* 44,50; найдено *M* 155,1; 155,9; вычислено *M* 157,2.

Найдено %: C 61,33; 61,25; H 9,66; 9,52; N 9,06; 9,05
$C_8H_{15}O_2N$. Вычислено %: C 61,12; H 9,62; N 8,91

Исследование этого соединения с целью доказательства строения продолжается. Выход тривинилового эфира триэтаноламина (III) можно повысить до 65,0% введением в реакцию 3 г-мол ацетилена на 1 г-мол триэтаноламина. В этих условиях моновиниловый эфир триэтаноламина (V) практически выделить не удается. При поглощении одной трети этого количества выход моновинилового эфира триэтаноламина (V) достигает 9—10%.

Результаты опытов по винилированию триэтаноламина в присутствии алкоголята калия и без растворителя даны в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость выхода виниловых эфиров триэтаноламина от условий реакции винилирования

№ опыта	Катализатор в количестве 10 % от веса аминоспирта	Растворитель	Общий выход сырых виниловых эфиров (т. кип. 115—145° при 3,5 мм) в % от взятого аминоспирта	Количество смолы в % от веса аминоспирта
1	Алкоголят калия	Бензол	80—85	10—15
2	Едкое кали	Бензол	80—85	20—25
3	Едкое кали	Без растворителя	80—85	25—30

Алкоголят триэтаноламина, используемый в качестве катализатора, получался нагреванием этого спирта с металлическим калием при 80—90°. Во всех опытах в реакцию вводилось 3 г-мол ацетилена на 1 г-мол триэтаноламина.

Из табл. 2 видно, что присутствие бензола не оказывает влияния на выход виниловых эфиров триэтаноламина. Но все же с целью разбавления ацетилена (во избежание взрыва) винилирование целесообразно проводить в среде растворителя.

3. Гидролиз виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов

Виниловые эфиры гидролизовались 2%-ной серной кислотой при комнатной температуре и при нагревании. Выделяющийся при этом ацетальдегид определялся количественно бисульфитным методом [8]. Результаты определения даны в табл. 3.

Таблица 3

Гидролиз виниловых эфиров этаноламинов

№ опыта	Наименование эфира	Степень гидролиза винилового эфира в %
1	Дивиниловый эфир диэтаноламина	95,3 93,5
2	Моновиниловый эфир диэтаноламина	100,6 99,6
3	Тривиниловый эфир триэтаноламина	97,8 98,9
4	Дивиниловый эфир триэтаноламина	54,5 43,0 100,7* 99,3*
5	Моновиниловый эфир триэтаноламина	91,4 91,6 96,6* 97,4*

* Результаты гидролиза при нагревании до 100° в течение 6 час.

4. Гидрирование виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов

Во вращающийся автоклав объемом 150 мл загружались виниловый эфир этаноламина и Ni-Ренея в качестве катализатора (5% от веса эфира), затем давалось теоретически вычисленное количество водорода. Гидрирование протекало для виниловых эфиров диэтаноламина при комнатной

Таблица 4

Этиловые эфиры ди- и триэтаноламинов

№ по пор.	Наименование эфира	Т. кип. в °C (p в мм рт ст)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	% C найдено	% C вычислено	% H найдено	% H вычислено	% N найдено	% N вычислено
1	Диэтиловый эфир диэтаноламина*	84—86 (14)	1,4227	0,8855	46,32	46,03	59,74 59,77	59,60	11,99 11,83	11,88	8,79 8,89	8,69
2	Моноэтиловый эфир диэтаноламина	90—90,5(4,5)	1,4471	0,9676	37,00	36,68	54,32 54,13	54,14	11,33 11,62	11,35	10,53 10,30	10,52
3	Триэтиловый эфир триэтаноламина**	104 (3,5)	1,4388	0,9203	66,65	66,48	61,82 61,75	61,77	11,63 11,64	11,66	6,07 5,92	6,00
4	Диэтиловый эфир триэтаноламина	109—110(4,5)	1,4418	0,9510	57,14	57,13	58,95 58,85	58,50	11,24 11,41	11,29	7,18 7,15	6,82
5	Моноэтиловый эфир триэтаноламина	136—137(4,5)	1,4635	1,0259	47,63	47,77	53,98 53,85	54,22	11,06 11,04	10,81	8,12	7,90

Литературные данные: * т. кип. 198—200° [9]; ** т. кип. 134—137° при 12 мм; d_4^{23} 0,936 [10].

температуре; для виниловых эфиров триэтаноламина требовалось нагревание до 150°. Продолжительность реакции 10—12 час. Продукт реакции отфильтровывался от катализатора и перегонялся; для очистки его применялась или обработка металлическим натрием на холоду с последующей перегонкой или только многократная перегонка. Выход продуктов гидрирования составлял 65—70% от теорет. Реакция осложнялась образованием побочных продуктов, которые не исследовались. Константы полученных этиловых эфиров приведены в табл. 4.

5. Полимеризация виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов под влиянием азонитрила изомасляной кислоты

Азонитрил изомасляной кислоты очищался перекристаллизацией из метилового спирта и представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 105°. Виниловый эфир в присутствии азонитрила изомасляной кислоты (2% от веса эфира) нагревался в стеклянной ампуле при 60—65° непрерывно в течение 100 час. Обработка продуктов реакции определялась свойствами виниловых эфиров этаноламинов и полученных полимеров. Результаты полимеризации приведены в табл. 5.

В опыте 1 не вошедший в реакцию виниловый эфир и полимер разделялись перегонкой в вакууме. Полимер сушился в вакууме (3 мм) при 50—60°. В опытах 2—5 полимер высаживался из продукта реакции серным эфиром, несколько раз промывался эфиром и сушился. Из эфирного раствора перегонкой был выделен не вступивший в реакцию исходный виниловый эфир. Состав и

Таблица 5

Полимеризация виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов под влиянием 2,2-азобиснитрила изомасляной кислоты

№ опыта	Наименование эфира	Выход полимера в % от теории	Содержание азота в полимере в %		Молекулярный вес	Характеристика полимера
			найдено	вычислено		
1	Дивиниловый эфир диэтаноламина	18,4—21,1	9,02 9,09	8,92	1488 1550	Густой, темно-красный; растворяется в бензоле, ацетоне и спиртах
2	Моновиниловый эфир диэтаноламина	5,0—7,0	10,70 10,94	10,67	—	Очень густой, желтый, не растворяется в обычных растворителях
3	Тривиниловый эфир триэтаноламина	40,0—45,0	6,22 6,31	6,16	—	Твердый, желтый; не растворяется в обычных растворителях; не плавится
4	Дивиниловый эфир триэтаноламина	19,6—19,8	7,10 6,91	6,95	—	То же
5	Моновиниловый эфир триэтаноламина	6,0	8,71 8,57	7,99	—	Очень густой, желтый; растворяется в воде и спиртах

свойства выделенных продуктов определялись элементаарным анализом, молекулярным весом и растворимостью в различных растворителях.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция винилирования ди- и триэтаноламинов.
2. Показано, что винилирование ди- и триэтаноламинов приводит к синтезу полных и неполных виниловых эфиров, большинство из которых получено впервые.
3. Установлено, что виниловые эфиры диэтаноламина, так же как виниловый эфир β-аминоэтанола, не циклизуются в условиях синтеза.
4. Изучены некоторые химические превращения виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов, доказывающие их строение.
5. Найдено, что в ионных превращениях виниловые эфиры ди- и триэтаноламинов менее реакционноспособны, чем незамещенные винилалкиловые эфиры.
6. Выявлена склонность виниловых эфиров ди- и триэтаноламинов к полимеризации под влиянием 2,2-азобиснитрила изомасляной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 3, 328.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 368.
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 2, 323.

4. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, Авт. свид. 59308 (1941); ЖОХ 13, 1 1943.
5. М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюнаев, Синтезы органических соединений, II., Изд. АН СССР, 1952, стр. 39.
6. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ 19, 1250 (1949).
7. I. G. Farbenindustrie, Фр. пат. 724955 (1931); C. A. 26, 4825 (1932); Герм. пат. 584840 (1933); C. A. 28, 10.8 (1934); Ам. пат. 1959927 (1934); C. A. 28, 4431 (1934).
8. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1132 (1947).
9. W. R. Boon, J. Am. Chem. Soc. 69, 307 (1947); C. A. 41, 5448 (1947).
10. H. H. Richmond, C. F. Wright, J. Am. Chem. Soc. 67, 2272 (1945); C. A. 40, 1142 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

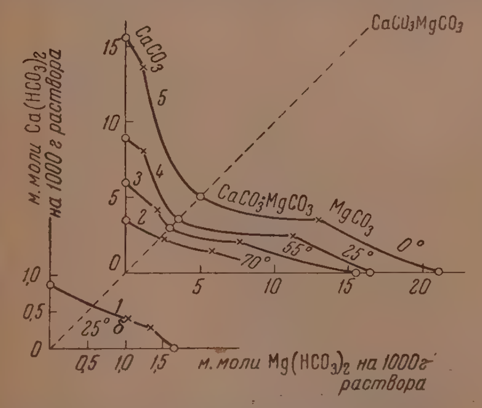
О. К. ЯНАТЬЕВА

О РАСТВОРИМОСТИ ДОЛОМИТА В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОТЫ

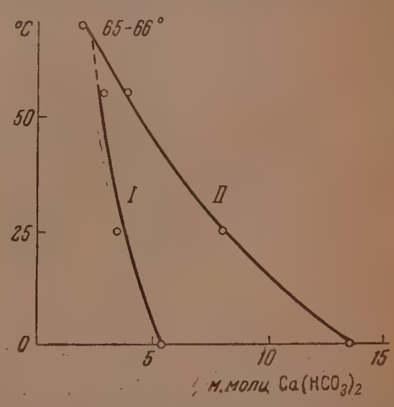
Противоречивые мнения в литературе о характере растворимости доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) обусловлены отсутствием экспериментальных данных по его растворимости. Для решения этого спорного вопроса нами проведены систематические исследования свойств доломита, показавшие полную зависимость характера растворимости его от условий и главным образом от парциального давления углекислого газа.

Исследование растворимости доломита и его смесей с кальцитом и магнезитом проводилось, с одной стороны, при разных температурах (0, 55, 70°) и одном парциальном давлении CO_2 (~1 атм.), с другой—при разных pCO_2 (~1 и 0,0012 атм.), но одной температуре (25°). Примененные методы работы и исходные препараты соответствовали в основном описанным ранее [1,2]; исключение составлял шишимский доломит, более чистый, свободный от примеси магнезита, имевший следующий состав: 0,27% нерастворимого остатка, 0,40% суммы полуторных окислов, 53,74% $CaCO_3$ и 45,46% $MgCO_3$.

В работе при низком pCO_2 применялся лабораторный воздух, продуваемый через реакционные сосуды при помощи водоструйного насоса. Результаты исследования приведены на фиг. 1 в виде политермы-полибары тройной системы $CaCO_3—MgCO_3—H_2O$. Все изотермы системы состоят из трех ветвей, отвечающих кристаллизации соответственно кальцита, доломита и магнезита, однако характер изотерм различен.



Фиг. 1. Политерма-полибара системы $CaCO_3 — MgCO_3 — H_2O$: *1* — ~0,0012; *2, 3, 4, 5* — ~1 атм $p\ CO_2$



Фиг. 2. Политермы растворимости доломита и его смесей с кальцитом: *I* — доломит; *II* — доломит + кальцит

Пунктирная прямая, соединяющая точку состава доломита с началом координат (биссектриса угла), пересекает у изотерм *3—5* кривые кристаллизации доломита в точках, отвечающих растворимости чистого доломита, что указывает на конгруентный характер растворимости последнего (без разложения на составные компоненты). Точка совместной кристаллизации доломита с кальцитом (точка *a* изотермы 5, фиг. 1) у каждой изотермы с повышением температуры постепенно смещается от оси ординат к биссектрисе и при 70° она располагается уже вправо от последней. Иначе говоря, у изотермы 70° биссектриса угла пересекает уже не ветвь доломита, а кальцита, свидетельствуя тем самым об инконгруентной растворимости доломита (с разложением). Очевидно, температура, при которой точка *a* будет располагаться на самой биссектрисе, должна быть температурой перехода конгруентной растворимости доломита в инконгруентную.

Построенные политермические кривые растворимости для чистого доломита и для его смесей с кальцитом при $pCO_2 \sim 1$ атм. пересекаются в точке, отвечающей температуре 65—66° (фиг. 2), которая и будет указанной температурой перехода для рассматриваемых условий. Как известно, растворимость CO_2 в воде падает с повышением температуры [3]. Соответственно в зависимости от содержания CO_2 в растворе (хотя pCO_2 над раствором одно и то же ~ 1 атм.) падает и растворимость кальцита, магнезита и доломита (таблица, фиг. 1), причем одновременно меняется и характер растворимости последнего.

Изучив систему при pCO_2 0,0012 атм. и 25°, мы однозначно подтвердили существование инконгруентной растворимости доломита при низких содержаниях CO_2 в растворе (изотерма *1*, фиг. 1), при этом, как видно из диаграммы, область кристаллизации доломита постепенно выклинивается в политерме. Следовательно, доломит устойчив в растворах системы лишь при определенных температурах и pCO_2. Далее, необходимо отметить, что растворимость исследуемых карбонатов по-разному меняется с изменением условий. Сравнение данных табл. 1 показывает, что магнезит всегда наиболее растворим. При $pCO_2 \sim 1$ атм. наименьшая растворимость у доломита, а при pCO_2 $\sim 0,0012$ атм.—у кальцита, и доломит здесь занимает промежуточное положение в ряду трех карбонатов. Отсюда данные при инконгруентной растворимости доломита более высоки по сравнению с растворимостью кальцита, чем при конгруентной растворимости. Состав равновесного раствора для исходной смеси доломит+вода неизменно ложится на диаграмме в точке, отвечающей совместной кристаллизации доломита с кальцитом при $pCO_2 \sim 0,0012$ и 25° (точка *б*, изотермы *1*, фиг. 1), т. е. значения растворимости для чистого доломита и его смесей с кальцитом при низких pCO_2 полностью совпадают между собой и соответствуют: 0,40 миллимолям Ca; 1,02 — Mg и 1,42 $(HCO_3)_2$ на 1000 г раствора.

Таблица

Растворимость доломита, кальцита и магнезита

Температура в °C	$p\ CO_2$ в атм.	Доломит	Кальцит	Магнезит
		миллимоли $(HCO_3)_2$ в 1000 г раствора		
0	1	10,74	15,08	22,52
25	1	6,49	9,0	16,50
55	1	6,08	6,09	15,59
70	1	4,58	3,45	—
25	0,0012	1,42	0,81	1,65

Это имеет значение при использовании карбонатных пород в гидростроительной практике, так как доломиты, доломитизированные известняки, известковистые доломиты и другие должны обладать почти одинаковой растворимостью при низких парциальных давлениях CO_2, характерных для природных условий. Результаты исследования, кроме того, имеют значение для вопросов выяснения условий образования первичного и вторичного доломитов. Из диаграммы растворимости (фиг. 1) вытекает, что эти условия определяются, очевидно, невысокими температурами и повышенным, по различным для каждого случая pCO_2.

Приносим искреннюю благодарность инженеру А. М. Орлову, заместителю руководителя лаборатории декоративного камня Академии архитектуры СССР, за любезное предоставление нам чистейшего образца шишимского доломита.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
7.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Янатьева, ДАН 67, № 3, 479 (1949).
2. О. К. Янатьева, Изв. СФХА 20, 252 (1950).
3. A. Seidell, Solubilities of inorg. a. organic compounds, 1, N. Y. 1940, 222.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Д. А. КОЧКИН и В. М. ВЛАСОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА 2-ХЛОРЭТОКСИТРИАЛКИЛ(АРИЛ)-СИЛАНОВ

В наших сообщениях уже описывалось получение ряда новых кислородсодержащих кремнийорганических соединений, а именно, кремнийорганических ацеталей взаимодействием триалкил(арил)силанолов с простыми виниловыми эфирами [1,2,3]. Описываемые ниже 2-галоидэтокситриалкил(арил)силаны общего строения $XCH_2CH_2 \cdot OSiR_3$, где X — галоид, а R — алкил или арил, являются еще одним примером кисло-

Таблица 1

Физико-химические свойства некоторых 2-хлорэтокситриалкил(арил)силанов

Наименование вещества	Формула	Исходные вещества				Выход 2-хлорэтокси-произв. %	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ в %					
		формула	n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)					выч.	найд.	C выч.	C найд.	H выч.	H найд.	Cl выч.	Cl найд.
2-Хлорэтокситриметилсилан	$(CH_3)_3SiOCH_2CH_2Cl$	$(CH_3)SiCl$	1,3804	0,8580	58,0 (757) мм	86,44	130—131(758)	1,4142	0,9460	40,51	40,35	39,29	39,31 39,20	8,58	8,88 8,60	23,24	23,00 23,15
2-Хлорэтоксидиметилэтилсилан	$(CH_3)_2(C_2H_5)SiOCH_2CH_2Cl$	$(CH_3)_2(C_2H_5)SiCl$	1,4105	0,8657	89,0	84,6	71—72 (39)	1,4262	0,9467	45,14	44,97	45,14	45,29 45,20	9,07	9,10 9,00	21,26	21,00 21,20
2-Хлорэтоксиметилдиэтилсилан	$(CH_3)(C_2H_5)_2SiOCH_2CH_2Cl$	$(CH_3)(C_2H_5)_2SiCl$	1,4259	0,8936	119,0	90,2	67—68 (13)	1,4316	0,9478	49,77	49,41	46,52	46,67 46,70	9,48	9,32 9,54	19,62	19,12 19,41
2-Хлорэтокситриэтилсилан	$(C_2H_5)_3SiOCH_2CH_2Cl$	$(C_2H_5)_3SiCl$	1,4320	0,8977	143—145 (757)	82,0	70,0—70,3	1,4406	0,9499	54,45	54,12	49,33	49,48 49,51	9,83	9,75 9,62	18,28	18,00 18,10
2-Хлорэтоксидиэтилфенилсилан	$(C_2H_5)_2(C_6H_5)SiOCH_2CH_2Cl$	$(C_2H_5)_2(C_6H_5)SiCl$	1,5130	1,0252	227—230 (757)	80,1	128—130 (7,0) (5,5)	1,5062	1,0562	69,59	69,09	59,35	59,09 59,00	7,82	7,66 7,45	14,60	14,35 14,30

родсодержащих кремнийорганических соединений и имеют большой теоретический интерес.

Для получения таких соединений мыслимы несколько методов. Наиболее пригодным оказался синтез их из окиси этилена и алкил(арил)силанхлоридов. В предлагаемой работе описан синтез триметил-, диметилэтил-, метилдиэтил-, триэтил-, диэтилфенил-2-хлорэтоксисиланов взаимодействием соответствующих алкил(арил)силанхлоридов с окисью этилена.

Получение и свойства соединений такого типа описаны в литературе недостаточно. Известны краткие данные только для реакции окиси этилена с четыреххлористым кремнием, метил- и этилсиланхлоридами [4,5]. Синтез 2-хлорэтоксипроизводных диметилэтил-, этилдиметил- и диэтилфенилсиланов в литературе не описан. Взаимодействие триалкил(арил)силанхлоридов с окисью этилена можно представить схемой:

$$R_3SiCl + CH_2-CH_2 \longrightarrow R_3SiOCH_2CH_2Cl, \quad \text{где} \quad R = CH_3-,\ C_2H_5-,\ C_6H_5- \ \text{и т. д.}$$
(в окиси этилена группы CH_2 связаны через O)

Реакция проводится легче в среде растворителей, например серном эфире, бензоле, и лучше всего при слабом нагревании.

Исходными веществами для получения 2-хлорэтокситриалкил(арил)силанов являлись соответствующие триалкил(арил)силанхлориды. Диметилэтил-, метилдиэтил- и диэтилфенилсиланхлориды были получены нами при помощи магний- или литийорганических соединений и соответствующих алкилсиланхлоридов. 2-Хлорэтокситриалкил(арил)силаны являются подвижными жидкостями со слабым эфирным запахом, не растворимыми в воде, растворимыми в эфире, спирте, алифатических и ароматических растворителях. Строение полученных соединений было доказано их гидролизом. Гидролиз 2-хлорэтокситриалкилсиланов водными растворами едких щелочей приводит к образованию триалкилсиланолов:

$$ClCH_2CH_2OSiR_3 + HOH \longrightarrow R_3SiOH + HO\cdot CH_2CH_2Cl.$$

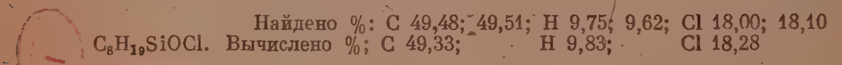
Эта реакция является новым способом получения триалкил(арил)силанолов. С целью доказательства строения полученных соединений проводилась также реакция взаимодействия диэтилфенилсиланхлорида с этиленхлоргидрином. В результате было выделено вещесво, соответствовавшее по свойствам 2-хлорэтоксидиэтилфенилсилану, полученному нами из окиси этилена и диэтилфенилсиланхлорида.

В экспериментальной части описано взаимодействие окиси этилена с триэтилсиланхлоридом. Получение триметил-, диметилэтил-, метилдиэтил-2-хлорэтоксисиланов аналогично синтезу 2-хлорэтокситриэтилсилана. В случае же приготовления 2-хлорэтоксидиэтилфенилсилана наиболее удовлетворительные результаты наблюдались при проведении реакции в среде бензола при температуре 70—80°. Некоторые физико-химические свойстав полученных соединений приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение 2-хлорэтокситриэтилсилана

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, газопроводящей трубкой и обратным холодильником, вводилось 14,6 г (0,1 г-мол) триэтилсиланхлорида и 200 мл безводного серного эфира. Реакционную колбу помещали в водяную баню и через реакционную смесь при температуре 30° пропускалась просушенная окись этилена. После повторной перегонки эфирного раствора продуктов реакции выделялось 16,00 г (82,0% от теорет.) 2-хлорэтокситриэтилсилана, имевшего константы: т. кип. 70,0—70,3 (5,5 мм); n_D^{20} 1,4406; d_4^{20} 0,9499. Найдено MR_D 54,40; вычислено для $C_8H_{19}SiOCl$ MR_D 54,12.


Найдено %: C 49,48; 49,51; H 9,75; 9,62; Cl 18,00; 18,10
$C_8H_{19}SiOCl$. Вычислено %: C 49,33; H 9,83; Cl 18,28

2. Гидролиз 2-хлорэтокситриэтилсилана

Гидролиз проводился в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и термометром. В колбу помещалось 19,5 (0,1 г-мол) 2-хлорэтокситриэтилсилана, 100 мл серного эфира и 1—2 капли фенолфталеина. Затем в течение часа при перемешивании добавлялось 200—210 мл 2%-ного раствора NaOH. Перемешивание продолжалось в течение 3—4 час. После фракционирования эфирного слоя было выделено 9,5 г триэтилсиланола; т. кип. 154°(757 мм); n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,8645. Выход триэтилсиланола 72,8%.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие окиси этилена с триалкил(арил)силанхлоридами: триметил-, диметилэтил-, метилдиэтил-, триэтил- и диэтилфенилсиланхлоридами.
2. Впервые получены и охарактеризованы 2-хлорэтоксидиметил-, метилдиэтил-, триэтил- и диэтилфенилсиланы.
3. Предложенный способ может являться общим для получения различных 2-галоидэтокситриалкил(арил)силанов, исходя из окиси этилена и триалкил(арил)-силанхлоридов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 5, 941.
2. М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, ДАН 93, № 4, 681 (1953).
3. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, ДАН 95, № 4, 821 (1954).
4. R. O. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc. 67, 1548 (1945).
5. W. Patnode, R. O. Sauer, Ам пат. 2,381,138,7 авг. 1945 г.; С. А. 39, 4890 (1945).

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ, В. Г. ГЛУХОВЦЕВ

СИНТЕЗ ДИАЛЛИЛСИЛАНОВ

Диаллилсиланов, соединений вида $(CH_2 = CHCH_2)_2SiR_2$, известно всего четыре: $(C_2H_5)_2Si(C_3H_5)_2$ [1], $CH_3HSi(C_3H_5)_2$ [2], $(CH_3)_2Si(C_3H_5)_2$ [2] и $H_2Si(C_3H_5)_2$ [3]. Между тем диаллилсиланы начинают использовать в реакциях сополимеризации, проводимых как под атмосферным [4], так и под высоким давлением. В целях расширения сведений о свойствах диаллилсиланов мы синтезировали в настоящем исследовании четыре новых диаллилсилана, в том числе три с арильными радикалами (см. таблицу). В таблице приведены также свойства ранее неизвестного α-нафтилметилдихлорсилана. Наряду с синтезом ранее не получавшихся диаллилсиланов мы имели повод к повторению синтезов некоторых моно-, ди- и триаллилсиланов, причем для целей синтеза нами использовались хлористый, бромистый и иодистый аллилы. Как сообщалось ранее [2], замена хлористого аллила бромистым резко (в 5—8 раз) сокращает количество необходимого эфира. Использование иодистого аллила [5] не требует каких-либо изменений условий синтеза по сравнению с бромистым аллилом (за исключением необходимости перегонки с Na для удаления выделяющегося элементарного иода). Более того, $(CH_3)_3SiC_3H_5$, $(CH_3)_2Si(C_3H_5)_2$ и $(C_2H_5)_3SiC_3H_5$ при этом образуются с более высокими выходами, чем с бромистым аллилом. Однако иодистый аллил, как оказалось, вовсе не может быть использован в синтезе $(C_6H_5)_2Si(C_3H_5)_2$, $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)CH_3Si(C_3H_5)_2$ и $C_6H_5CH_3Si(C_3H_5)_2$, а при синтезе $CH_3Si(C_3H_5)_3$ и $C_2H_5HSi(C_3H_5)_2$ последние образуются с низкими выходами, так как в процессе ректификации указанные соединения сильно полимеризуются.

Таблица

Диаллилсиланы и алкиларилдихлорсиланы

№	Диаллилсиланы	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D^{**} найдено	MR_D^{**} вычислено	Выход в %
1	$(C_2H_5)HSi(C_3H_5)_2$ *	147,5 (740)	1,4510	0,7808	48,37	48,36	29
2	$(CH_3)_2Si(C_3H_5)_2$	135,5 (760)	1,4420	0,7679	48,20	48,22	77,5
3	$(C_6H_5)_2Si(C_3H_5)_2$ *	140,5 (2)	1,5750	0,9955	87,77	87,86	62
4	$(C_6H_5)CH_3Si(C_3H_5)_2$ *	242 (770)	1,5220	0,9095	67,85	68,04	73,2
5	$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)CH_3Si(C_3H_5)_2$ *	140 (1)	1,5879	0,9908	85,72	83,34	53,2
6	$C_6H_5(CH_3)SiCl_2$	206—7 (757)	1,5180	1,1866	48,80	49,32	56
7	$\alpha\text{-}C_{10}H_7(CH_3)SiCl_2$ *	122 (1)	1,6025	1,2333	66,98	64,66	33,2

* Получены впервые.

** Вычислена с найденной нами поправкой для аллильной [6] и этильной [3] группы.

Этилдиаллилсилан $C_2H_5HSi(C_3H_5)_2$ **(1).** Смесь из 25,3 г $C_2H_5HSiCl_2$ и 100 г C_3H_5J была прилита в течение 4 час. к 20 г Mg, находившихся в 250 мл эфира. Эфир отогнан и нагревание на кипящей бане продолжалось 2 часа. Получено всего 8 г (I), остальное высококипящей полимер.

Найдено %: C 68,26; 68,40; H 11,24; 11,46

$C_8H_{16}Si$. Вычислено %: C 68,5; H 11,5.

Диметилдиаллилсилан $(CH_3)_2Si(C_3H_5)_2$ (2). К 110 г Mg в 1 л эфира за 10 час. прилита смесь из 129 г $(CH_3)_2SiCl_2$ и 504 г C_3H_5J. После отгонки эфира нагревание при ~100° 10 час. Получено 112 г (2).

Дифенилдиаллилсилан $(C_6H_5)_2Si(C_3H_5)_2$ (3). К 22 г Mg в 0,8 л эфира в течение 2,5 час. прилита смесь 38 г $(C_6H_5)_2SiCl_2$ и 35 г C_3H_5Cl. Нагревание при ~100° около 8 час. Выделено 28 г (3).

Найдено %: C 82,15; 82,30; H 7,74, 7,77; Si 10,26; 10,57
$C_{18}H_{20}Si$. Вычислено %: C 81,76; H 7,62; Si 10,61

Метилфенилдиаллилсилан $CH_3C_6H_5Si(C_3H_5)_2$ (4). К 66 г Mg в 3 л эфира за 4 часа добавлена смесь из 120 г $(CH_3)C_6H_5SiCl_2$ и 135 г C_3H_5Cl. Эфир отогнан, а остаток нагревался 10 час. при ~100°. Получено 93 г (4).

Найдено %: C 77,27; 77,11; H 8,82; 8,94; Si 13,90; 14,08
$C_{13}H_{18}Si$. Вычислено %: C 77,17; H 8,97; Si 13,87

α-Нафтилметилдиаллилсилан α-$C_{10}H_7CH_3Si(C_3H_5)_2$ (5). К 47 г Mg в 1,8 л эфира прилита смесь из 75 г α-$C_{10}H_7CH_3SiCl_2$ и 98 г C_3H_5Cl в течение 1,5 часа. Нагревание остатка после отгонки эфира продолжалось 12 час. Получено 39 г (5).

Найдено %: C 80,83; 80, 84; H 8,02; 8,11; Si 11,25; 11,04 $C_{17}H_{20}Si$.
Вычислено %: C 80, 90; H 7,99; Si 11,12

α-Нафтилметилдихлорсилан α-$C_{10}H_7CH_3SiCl_2$ (7). К 480 г CH_3SiCl_3, растворенного в 0,5 л эфира, при охлаждении льдом, был прилит α-нафтиллитий, приготовленный в 1 л эфира из 28,9 г Li и 414 г α-$C_{10}H_7Br$. Приливание продолжалось 35 мин. Через 4 часа осадок отфильтрован. Двукратной перегонкой выделено 160 г (7).

Найдено %: C 55,01; 54,96; H 4,21; 4,22; Cl 29,10; 29,70; Si 11,93; 11,78
$C_{11}H_{10}SiCl_2$. Вычислено %: C 54, 78; H 4,48; Cl 29,40; Si 11,64

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Яковлев, ЖОХ 19, 1964 (1949).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН 80, № 5, 761 (1951).
3. В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 497.
4. J. I. Pyle, Ам. пат. 2512390; C. A. 44, 8698 (1950).
5. П. А. Бажулин, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, ДАН 92, № 3, 515 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

СОДЕРЖАНИЕ за 1954 г.

№ 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ДИСКУССИИ

ХРОНИКА

№ 2

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

№ 3

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 4

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 5

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 6

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1954, № 6

УКАЗАТЕЛИ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР, ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК» за 1954 г.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т-08514 Подписано к печати 27.XI.1954 г. Печ. л. 16,44+2 вклейки. Зак. тип. 707
Бум. л. 6. Уч.-изд. л. 19,1. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Тираж 4050 экз.

2 я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения, научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны. Страницы рукописи, в том числе и список цитируемой литературы, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа или 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени. Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежении ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Список цитируемой литературы должен быть оформлен в следующем порядке:

а) для книги должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана; номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунков должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рукописи. На полях с левой стороны страницы рукописи выносятся номера рисунков.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения или дополнения в тексте не допускаются. Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Цена 16 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР на 1955 год

Название журналов	Количество номеров в год	Годовая подписная цена в руб.
Автоматика и телемеханика	6	54
Акустический журнал	4	36
Астрономический журнал	6	54
Биохимия	6	72
Ботанический журнал	6	90
Вестник Академии наук СССР	12	96
Вестник древней истории	4	96
Вопросы языкознания	6	72
Доклады Академии наук СССР (без переплета)	36	360
Доклады Академии наук СССР (с 6 папками, коленкоровыми с тиснением)	36	384
Журнал аналитической химии	6	36
Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова	6	90
Журнал общей биологии	6	45
Журнал общей химии	12	180
Журнал прикладной химии	12	126
Журнал технической физики	12	180
Журнал физической химии	12	216
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	144
Записки Всесоюзного минералогического общества	4	48
Зоологический журнал	6	135
Известия Академии наук СССР:		
Отделение литературы и языка	6	54
Отделение технических наук	12	180
Отделение химических наук	6	96
Серия биологическая	6	72
Серия географическая	6	54
Серия геологическая	6	90
Серия геофизическая	6	54
Серия математическая	6	54

Название журналов	Количество номеров в год	Годовая подписная цена в руб.
Серия физическая	6	72
Известия Всесоюзного географического общества	6	54
Исторический архив	6	90
Коллоидный журнал	6	45
Математический сборник	6	108
Микробиология	6	72
Почвоведение	12	108
Прикладная математика и механика	6	72
Природа	12	84
Советское государство и право	8	120
Советская этнография	4	72
Успехи современной биологии	6	48
Успехи химии	8	64
Физиологический журнал СССР имени И. М. Сеченова	6	72
Физиология растений	6	54
Реферативный журнал:		
Астрономия и геодезия	12	91.20
» Указатель за 1953—1954 г.	1	32
Биология	24	360
Геология и география	12	240
Математика	12	91.20
» Указатель за 1953—1954 гг.	1	32
Механика	12	91.20
» Указатель за 1953—1954 гг.	1	32
Физика	12	240
» Указатель за 1954 г.	1	78
Химия	24	432
» Указатель за 1953—1954 гг.	2	100

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

городскими и районными отделами «Союзпечати», отделениями и агентствами связи, магазинами «Академкнига», а также конторой «Академкнига» по адресу: Москва, Пушкинская ул., д. 23.